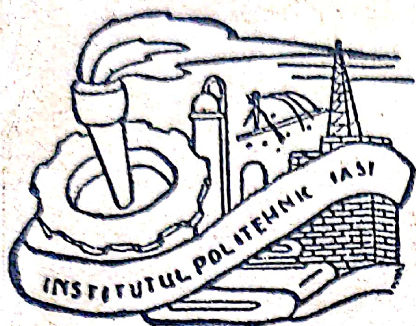
INSTITUTUL POLITEHNIC IAȘI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA



Conducători:
Prof. ALEXANDRU DUCĂ
Șef lucrări GHEORGHE MOROI
Lector ION ANTONESCU

CHIMIE ANALITICĂ CANTITATIVĂ

Manual practic

VOL. I

IAȘI
— 1973 —

INSTITUTUL POLITEHNIC IASI
FACULTATEA DE CHIMIE INDUSTRIALA

C H I M I E   A N A L I T I C A
C A N T I T A T I V A

MANUAL PRACTIC

VOL.I

Cordonatori:
Prof.Alexandru Duca
Lector. Ion Antonescu
Sef lucrări,Gheorghe Morsi

I A S I
1 9 7 3

P R E F A T A

Chimia analitică este o disciplină care ține pasul cu progresul general al științei și tehnicii.

Chimia analitică are un rol deosebit în dezvoltarea multor științe și în special în dezvoltarea industriei chimice moderne.

Rolul chimiei analitice în dezvoltarea industriei chimice moderne a fost clar și bine precizat de Ministrul Industriei Chimice ing.Mihail Florescu, la a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică (Brașov, 22-26 sept.1971, vezi Revista Chimie Analitică I(4), 188, 1971).

Pentru a ne forma o imagine clară cu diversitatea problemelor analitice actuale este suficient să urmărim materialele publicate la ultimele manifestări științifice: al 39-lea Congres Internațional de Chimie Industrială /București, 7-11 sept.1970, vol.3 (8)/ și a III-a Conferință Națională de Chimie Analitică/ Brașov, 22-26 sept.1971, vol.I-IV/.

Scopul prezentului manual practic este de a pune la îndemîna studenților de la Facultatea de Chimie Industrială, un material sistematizat în diverse capitole de Chimie Analitică, util pentru perioada studenției și pentru cunoașterea posibilităților de rezolvare a unor probleme generale, ridicate în cercetare și producție.

<u>In vol.I</u> se prezintă în 7 capitole; Pregătirea probelor pentru analiză, principii generale de separare, interpretarea rezultatelor analizei chimice, Volumetria (titrimetria, bazată pe diferite tipuri de reacții) în soluții apoase și neapoase, gravimetria, analiza termogravimetrică (ATG) și termodiferențială (ATD) și analiza de gaze.

La sfîrșit sînt date tipuri de probleme și o bibliografie generală.

<u>In vol.II</u> sînt date principalele metode fizico-chimice de analiză, de separare și concentrare și elemente (exerciții) pentru automatizarea metodelor de analiză și control.

Prezentul manual practic trebuie însoţit de tabele chimice.

Manualul a fost redactat de colectivul de catedră după cum urmează:

Prof.Duca Alexandru, Cap.I, Cap.II, Cap.III, Cap.IV,4,6, IV.4.7; IV.6.

Sef lucrări ing.Moroi Gheorghe: Cap.IV, Cap.V, Cap.VI,4.5.

Lector ing.Ioan Antonescu: IV.5.4 şi IV.5.5.

Sef lucrări Calu Cleopatra: IV.2.7; IV.2.8; VII.4.

Asistent ing.Bucur Ana: IV.3.9; V.8.

Asistent Caramlău Maria: IV.3.10; IV.5.3; V.7.

Asistent ing.Matei Floricica: IV.6; IV.2.7; 3.7; IV.3.14; IV.6.11; V.11.

Asistent Bezdadea Mariana.

Asistent Niţu Ilie: IV.2.13; IV.3.6; IV.3.12; IV.3.13; VII.3, VIII.

Asistent Găburici Maria: IV.4.4; IV.4.5.

Coordonarea şi controlul redactării manualului a fost efectuat de prof.Alexandru Duca, şef lucrări ing.Moroi Gheorghe şi lector ing.Ioan Antonescu.

Materialul a fost dactilografiat de tehnician Breabăn Valerian şi laborant Manoliu Viorel, iar figurile au fost executate în tuş de laborant Ceucă Emil (student la Facultatea de Electrotehnică), pentru care colectivul le aduce mulţumiri.

După litografiere, în fiecare an se vor aduce în permanenţă şi sistematic îmbunătăţiri corespunzătoare de conţinut (în special la analitica organică, studiul echilibrelor chimice şi posibilitatea de determinare a constantelor analitice) şi formă.

Orice sesizare a lipsurilor, venită din partea cititorilor cu scopul de a îmbunătăţi acest manual, va fi primită cu recunoştinţă.

Manualul a fost analizat în colectivul de catedră.

TABLA DE MATERII



C A P I T O L U L   I

PREGATIREA PROBELOR PENTRU ANALIZA

I.1. PREGĂTIREA PROBELOR SOLIDE PENTRU ANALIZĂ ŞI ADUCEREA LOR IN SOLUTIE

Pregătirea probelor pentru analiză este diferită după natura materialului (componenţilor), starea de agregare şi scopul analizei.

Pentru analize ştiinţifice, substanţa de analizat trebuie să fie pură. Dacă nu este, se efectuează operaţii corespunzătoare de purificare.

Pentru analize tehnice, materiile prime, intermediare şi produşii finiţi, sînt foarte diferiţi. Din acest punct de vedere şi metodele de analiză pot fi foarte variate.

In funcţie de cerinţe (precizie, rapiditate, analiză parţială sau completă, probleme economice etc.) se aleg metodele cele mai corespunzătoare.

Avînd în vedere numărul foarte mare de analize, în ultimii ani, se tinde ca aceste metode să se automatizeze, începînd de la luarea probei, pînă la exprimarea rezultatului final.

Unele materiale solide, (minerale, minereuri, roci, aliaje, substanţe organice etc.) se pot analiza,fără o prealabilă pregătire, prin metode fizice corespunzătoare (spectroscopie de emisie, spectroscopie de absorbţie în I.R., variante termice etc.).

Pentru solubilizarea materialului şi alegerea celei mai corespunzătoare metode de analiză,trebuie de cunoscut natura şi raportul aproximativ al componenţilor. Dacă acest lucru nu se cunoaşte, se efectuează o analiză calitativă (respectiv cva-

sicantitativă).

Mineralele de analizat se izolează mecanic de gangă, prin sfărîmare (cu ciocanul sau cu concasoare) și alegere (cu lupa și pensete), se pulverizează și apoi se supun solubilizării.

Pentru majoritatea analizelor tehnice, cînd materialul este eterogen, se pregătește o probă medie, care să reprezinte valoarea medie a unui material. Tehnica luării probelor medii este descrisă amănunțit în tratatele de specialitate și este precizată în standardele de stat (STAS-uri).

In principiu, se procedează astfel: substanțele eterogene solide se sfarmă mărunt. Materialul se întinde într-un strat nu prea gros, în formă de cerc sau pătrat, care se împarte în 4 părți egale (prin diagonale sau diametrele perpendiculare). Se ia materialul din două sectoare opuse la vîrf, se amestecă, se pulverizează și se întinde din nou un strat de aceiași formă, procedîndu-se ca înainte. Această operație se repetă de 5-6 ori pînă ce se obține o mostră, fin pulverizată, de cca 10 grame.

Se acordă o deosebită atenție la luarea probelor pentru analiză pentru că în funcție de această etapă rezultatele analizelor vor fi corecte sau eronate.

Sfărîmarea și pulverizarea se efectuează cu instrumente corespunzătoare (ciocane, concasoare, mojare, moară cu bile etc.), ținînd cont de proprietățile fizico-chimice și mecanice ale materialului pentru a nu avea loc impurificări. Materialul pulverizat se cerne prin site (metalice sau de mătase), iar părțile mai mari se pulverizează din nou.

Pulberea preparată pentru analiză trebuie să fie fină și omogenă, pentru a se putea cît mai repede și ușor aduce în soluție cu dizolvanții necesari.

Metalele și aliajele se fărîmițează, după proprietățile lor, prin tăiere, strunjire, sfredelire, pilire, ș.a., luînd probe din diferite locuri și adîncimi și preparînd o probă medie.

2. DIZOLVAREA ȘI DEZAGREGAREA SUBSTANȚELOR

Dizolvarea probei de analizat, dacă se cunoaște compoziția, se încearcă (după cum se cunoaște din analiza calitativă) în apă, acizi diluați, acizi concentrați sau amestecuri de acizi concentrați, la rece și la cald.

Aducerea în soluție a unei substanțe sau material insolubil în apă, cu acizi, amestec de acizi sau fondanți se numește dezagregare. Cînd această dezagregare se face cu soluții de acizi sau de baze se numește dezagregare pe cale umedă (acidă sau bazică). Cînd dezagregarea se face cu substanțe solide (fondanți) se numește dezagregare pe cale uscată (topitură).

Studii sistematice asupra proceselor și mecanismelor de dezagregare cu fondanți se pot efectua prin metode termice de analiză (ATG, ATD p.331 etc.).

După natura materialului de analizat, se pot alege dizolvanții cei mai corespunzători și materialele în care se pot efectua aceste dezagregări, fără a impurifica proba de analizat.

In cele ce urmează, se menționează principalii dizolvanți întrebuințați mai mult în practica analitică.

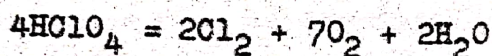
HCl (24-25%, d=1,125 și 39% d=1,200), formează cloruri în general ușor solubile în apă. Nu dă reacții secundare, iar excesul se poate îndepărta ușor. Dizolvă ușor carbonații naturali, topiturile alcaline, metalele sau unele aliaje ale lor, precum și oxizii metalici, care nu sînt calcinați la temperaturi prea ridicate.

<u>HNO_3</u>, se întrebuințează în concentrație de aprox. 30% (d=1,18-1,19) sau 68% (d=1,41-1,42). Pe lîngă acțiunea dizolvantă, are și acțiune oxidantă. Uneori, după dezagregare, HNO_3 se îndepărtează din soluție cu HCl prin evaporări repetate la uscare.

<u>HNO_3 fumans</u> (98%, d=1,51), este un puternic oxidant.

<u>$HClO_4$</u> diluat 50% sau concentrat 70-72% (d=1,67-1,70) se întrebuințează la analiza silicaților, a minereurilor de crom, a oțelurilor inoxidabile cu crom, a ferocromului, ferowolframului etc.

In prezența substanțelor organice, $HClO_4$ conc. și fierbinte produce explozii în urma descompunerii:



$$4HClO_4 = 2Cl_2 + 7O_2 + 2H_2O$$

ceea ce explică și acțiunea oxidantă.

Materialul de dezagregat se tratează mai întîi cu HCl sau HNO_3 și în final, numai, cu $HClO_4$, în cantități mici.

<u>H_2SO_4 conc.</u> (98-99%, d=1,84) se întrebuințează mai rar, pentru dezagregarea unor minereuri care conțin sulfuri, arseniuri, cianuri complexe, fluoruri insolubile, fluosilicați, unele aliaje cu stibiu etc.

Dacă se întrebuințează HF + H_2SO_4, siliciul se poate volatiliza sub formă de SiF_4 iar metalele rămîn sub formă de sulfați.

<u>Obs</u>. La dizolvarea în acizi sau la evaporarea soluțiilor acide unii componenți ai substanțelor de analizat se pot pierde, parțial sau total, prin volatilizare. Astfel, în diferiți acizi sau amestecuri de acizi (HCl + $HClO_4$, HBr + $HClO_4$, HCl + + H_2SO_4 etc.), As, Sb, Sn, Hg, Ge, Cr, Re, Os, uneori Fe, dau compuși volatili.

Compușii acidului carbonic, sulfuros, sulfhidric, boric,

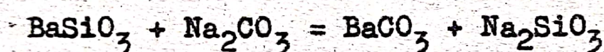
fluorhidric, se descompun în produşi volatili.

In unele cazuri, combinaţiile se pot distila cantitativ într-o aparatură corespunzătoare şi apoi se pot doza, exemplu, distilarea clorurilor din mediu percloric: Cr^{3+}, Os(VIII), Re (VII), Ru, Sn^{2+} sau sulfuric: As^{3+}, Ge^{4+}, Re (VII).

2.1. Dezagregarea pe cale uscată se aplică cînd prin tratare cu acizi nu se obţine o descompunere suficientă a materialului de analizat. Dezagregarea prin topire se face fie asupra substanţei integrale, fie numai asupra reziduului rămas, după tratarea cu acizi.

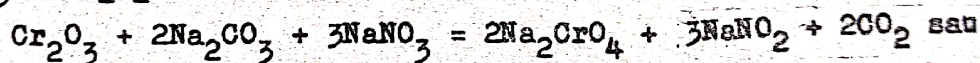
Se întrebuinţează următoarele tipuri de dezagregări:

1. Dezagregare alcalină (Na_2CO_3 sau amestec de carbonaţi alcalini), exemplu:

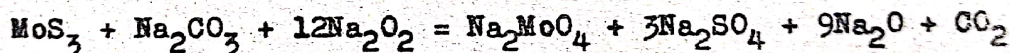


$$BaSiO_3 + Na_2CO_3 = BaCO_3 + Na_2SiO_3$$

2. Dezagregarea alcalină oxidantă (Na_2CO_3 + $NaNO_3$ sau Na_2CO_3 + Na_2O_2), exemplu:

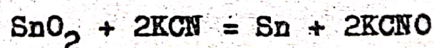


$$Cr_2O_3 + 2Na_2CO_3 + 3NaNO_3 = 2Na_2CrO_4 + 3NaNO_2 + 2CO_2 \text{ sau}$$



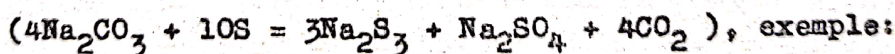
$$MoS_3 + Na_2CO_3 + 12Na_2O_2 = Na_2MoO_4 + 3Na_2SO_4 + 9Na_2O + CO_2$$

3. Dezagregarea alcalină reducătoare (KCN), exemplu:

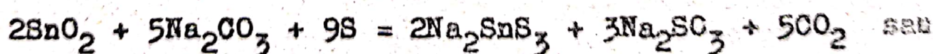


$$SnO_2 + 2KCN = Sn + 2KCNO$$

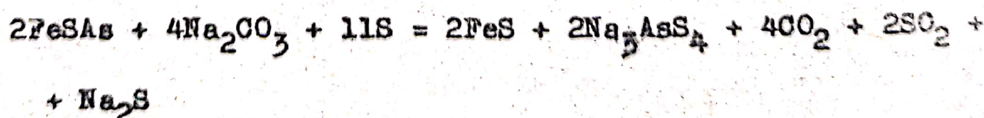
4. Dezagregarea alcalină de sulfurare



($4Na_2CO_3 + 10S = 3Na_2S_3 + Na_2SO_4 + 4CO_2$), exemple:

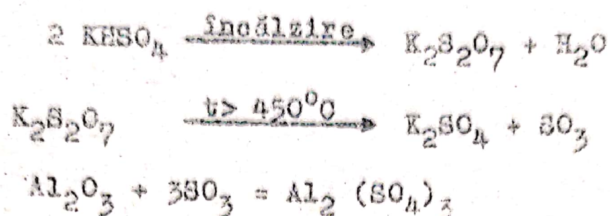


$$2SnO_2 + 5Na_2CO_3 + 9S = 2Na_2SnS_3 + 3Na_2SO_3 + 5CO_2 \text{ sau}$$



$$2FeSAs + 4Na_2CO_3 + 11S = 2FeS + 2Na_3AsS_4 + 4CO_2 + 2SO_2 + Na_2S$$

5. Dezagregare acidă, cu sulfat acid sau pirosulfat de potasiu ($K_2S_2O_7$), exemplu:



$$2\ KHSO_4 \xrightarrow{\text{încălzire}} K_2S_2O_7 + H_2O$$

$$K_2S_2O_7 \xrightarrow{t > 450^oC} K_2SO_4 + SO_3$$

$$Al_2O_3 + 3SO_3 = Al_2\ (SO_4)_3$$

Dezagregarea cu carbonați alcalini, se întrebuințează pentru descompunerea silicaților, a sulfaților insolubili etc. Se întrebuințează Na_2CO_3 anhidru sau amestec de Na_2CO_3 și K_2CO_3 anhidru, iar topirea se face în creuzet de platină.

Unii oxizi metalici (Fe_2O_3, Al_2O_3, TiO_2, spinelii etc.) se dezagregă cu Na_2CO_3 + borax (2:1 sau 3:1). Substanța se amestecă cu o cantitate de fondant de 10-20 ori mai mare și se topește în creuzet de platină la 800-900°C timp de 1½ ore.

Aliajele de Fe-Si și Fe-Cr se dezagreagă cu un amestec de Na_2CO_3 + Na_2O_2 (2:1), în creuzet de nichel, 15 minute la 900-1000°C.

Minereurile cu sulfuri se pot dezagrega cu un amestec de 15-20 ori mai mare de Na_2CO_3 + $NaNO_3$ (3:2), în creuzet de porțelan sau de nichel, timp de 15 minute, la 600-700°C.

Un mijloc de dezagregare mai energic este NaOH sau KOH topit, pentru dezagregarea: silicaților, minereurilor de staniu, bauxitei, wolframaților, titanaților, cromitului de fier, rutilului, fluorururilor naturale etc. Se topește mai întîi NaOH singur, se lasă să se întărească și peste masa fierbinte se adaugă substanța fin pulverizată, cîntărită. Se încălzește apoi cu flacără la topire și se menține la această temperatură 10-20 minute. După răcire, topitura se dizolvă în apă rece.

Dezagregarea prin sulfurare, se întrebuințează pentru dezagregarea combinațiilor ce conțin Sn, As, Sb, Mo, W, V, silicați, metale, aliaje și oxizi metalici insolubili, care trec

în sulfosăruri ușor solubile în apă, pe cînd celelalte metale grele se separă ca sulfuri insolubile.

Dezagregarea acidă cu pirosulfați (de sodiu sau potasiu, 1:10) se aplică pentru oxizii insolubili cu caracter bazic, aluminați, spineli etc., cînd elementele metalice trec în sulfați solubili.

Se preferă întrebuințarea pirosulfatului de sodiu($Na_2S_2O_7$), care se topește mai întîi într-un creuzet de platină sau de porțelan și apoi se lasă să se întărească. La fondantul fierbinte încă, se adaugă substanța fin pulverizată, cîntărită și se topește din nou pe flacără mică, pînă ce se dezvoltă vapori de SO_3. Se menține această temperatură (aprox. 400°C) pînă ce toată substanța se dizolvă complet și se obține o masă fluidă clară (~ 15-20 min.). Topitura răcită se poate dizolva în apă fierbinte într-un pahar sau capsulă.

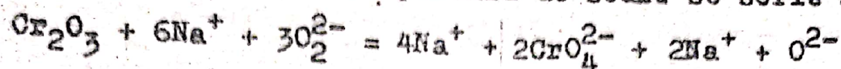
Pentru a explica reacțiile din topituri se poate folosi teoria acido-bazică a lui Lewis, după care acizii sînt acei ioni (cationii) sau molecule care acceptă o pereche de electroni, iar bazele (anionii) care cedează perechi de electroni.

Topiturile bazelor conțin ioni metalici alcalini și anioni de oxigen. Din seria ionilor metalici, ionii alcalini au cel mai slab caracter acid. Ionul de oxigen, conform teoriei acido-bazice a lui Lewis, se comportă ca o bază din cele mai puternice.

La topirea sulfatului de bariu cu carbonat de sodiu se formează carbonat de bariu, pentru că în topitură reacționează cationul acid mai puternic (Ba^{2+}) cu anionul bazic mai puternic (CO_3^{2-}).

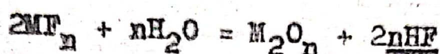
Dezagregările oxidante se fac în topituri bazice pentru a transforma acizii instabili, care se formează, în săruri sta-

bile. Ținînd cont de teoria acido-bazică a lui Lewis, dezagregarea trioxidului de crom cu peroxid de sodiu se scrie astfel:



$$Cr_2O_3 + 6Na^+ + 3O_2^{2-} = 4Na^+ + 2CrO_4^{2-} + 2Na^+ + O^{2-}$$

2.2. <u>Pirohidroliza</u> constă în a trece un curent de vapori de apă asupra probei pulverizate, încălzită la 500-1000°C. In cazul fluorurilor, de exemplu, are loc reacția:



$$2MF_n + nH_2O = M_2O_n + 2nHF$$

In mod analog, se pot îndepărta cantitativ și alte combinații volatile (HCl, BO_3H_3 etc.), care se pot culege și doza. Metalele se transformă în oxizi.

Metoda se întrebuințează practic în special în cazul fluorurilor.

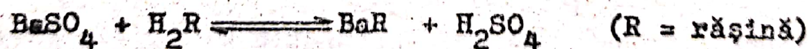
2.3. <u>Metode diferite</u>.

<u>Oxizii metalici</u> se pot reduce în curent de hidrogen, iar metalele se solvă în acizi corespunzători.

<u>Sulfurile naturale</u> se pot oxida prin încălzire în curent de oxigen. Oxizii obținuți se atacă cu un curent de clor sau de acid clorhidric gazos și uscat.

<u>Carburile</u> se pot dezagrega prin topire cu persulfat de potasiu, încălzire 3-4 minute. In acest fel, se obțin sulfați solubili.

<u>Cu ajutorul schimbătorilor de ioni</u> se pot aduce în soluție sărurile greu solubile ($BaSO_4$, CaF_2, $CaCO_3$ ș.a.), separîndu-se anionii de cationi. In acest fel, cei doi parteneri se pot doza separat.



$$BaSO_4 + H_2R \rightleftharpoons BaR + H_2SO_4 \quad (R = \text{rășină})$$

Pentru dozări cvasicantitative, unii componenți din aliaje și minereuri se pot solubiliza prin <u>dizolvări anodice</u> (metoda electrografică).

<u>Obs</u>. La topire cu diferiți fondanți pot avea loc pierderi

prin volatilizare. La topire cu fondanţi alcalini, mercurul rezultat prin reducere se volatilizează. La topire acidă cu sulfat acid de potasiu se poate pierde fluorul care antrenează în parte siliciul şi borul.

La calcinare, peste o anumită temperatură, se pot pierde parţial din oxizi, cloruri etc.

Deci, în general, trebuie cunoscute stabilităţile termice ale diferitelor combinaţii chimice.

2.4. <u>Distrugerea substanţelor organice în vederea dozării elementelor anorganice</u>

Elementele anorganice pot face parte din compoziţia substanţelor organice (combinaţii complexe, compuşi element-organici etc.) sau să fie amestecate cu acestea. Pentru analiza elementelor anorganice, substanţele organice trebuie distruse.

Există foarte multe posibilităţi de îndepărtare a substanţelor organice (prin oxidare), în funcţie de natura produsului, cantitatea de substanţă organică, scopul analizei ş.a.

Sărurile acizilor organici ale unor metale se pot transforma în oxizi prin calcinare sau se pot transforma în sulfaţi prin evaporare cu acid sulfuric.

Pentru a evita pierderea componenţilor volatili (halogeni, P, As, Sb, S, B, Hg etc.) se iau precauţiuni necesare, lucrînd în sisteme închise sau adăugînd substanţe cu care formează combinaţii stabile.

Distrugerea substanţelor organice se poate face prin oxidare cu fondanţi sau pe cale umedă (amestec de acizi, acizi + oxidanţi, etc.).

Pentru topire oxidantă se pot folosi: Na_2CO_3 + KNO_3 (în creuzet de argint), Na_2CO_3 + Na_2O_2 (în creuzet de nichel sau de oţel) etc. Pe cale umedă pentru distrugerea substanţelor

organice se întrebuințează acizi concentrați, singuri sau în amestec: HNO_3 , H_2SO_4 , fără și cu H_2O_2. In unele cazuri se pot folosi și alți oxidanți (persulfat sau permanganat în mediu alcalin, clorat în mediu clorhidric etc.).

2.5. <u>Pregătirea substanțelor organice pentru analiză</u>

<u>Substanțele organice</u> conțin relativ puține elemente, cele mai frecvente fiind: C, H, O, N, halogenii (Cl, Br, I). Mai rar se întîlnesc elementele: S, P, As, Si, F, Hg, B, Li, Zn, Cd, Al, Pb etc.

Pentru analize (elementară și funcțională) calitativă și cantitativă, substanțele organice se purifică și se controlează purificarea lor prin determinarea unor anumite constante fizice (p.f., p.t., indicile de refracție, densitate, coeficient de adsorbție, cromatografie etc.).

Toate <u>metodele de analiză elementară</u> se bazează pe transformarea substanțelor organice în compuși anorganici, prin combustie, dezagregare (mineralizare). Substanțele care iau naștere (CO_2, H_2O , CN^-, Cl^- , Br^- , I^-, PO_4^{3-} etc.) se identifică și se dozează prin metodele cunoscute din chimia analitică anorganică.

<u>Pentru analiza funcțională organică</u> se apelează la proprietățile fizico-chimice ale diferitelor funcții organice ce se pot determina prin metode chimice, fizico-chimice sau fizice. Din relațiile: structură-proprietate-caracteristică analitică, se interpretează rezultatele analitice.

In unele cazuri, pentru dozarea substanțelor organice cu unele funcții, acestea se transformă cantitativ în altele sau se transformă în combinații cu proprietăți fizico-chimice bine definite cu ajutorul reactivilor specifici.

In cazul unui amestec de substanțe organice, cînd nu se

pot doza împreună, se apelează la cele mai corespunzătoare metode de separare. Produșii separați(cantitativ) se dozează prin metode adecvate.

După mulți specialiști se afirmă că progresele realizate în ultimii 50 de ani în domeniul analizei organice și în automatizarea acestor metode, constituie unul din factorii cei mai importanți în dezvoltarea chimiei organice moderne.

C A P I T O L U L II

METODE DE SEPARARE SI CONCENTRARE

SEPARARI CANTITATIVE

Problema separării cantitative a mai multor elemente dintr-o soluţie este o problemă dificilă şi necesită o cunoaştere temeinică a chimiei, în general, şi a chimiei analitice în special.

Pentru a se alege o anumită metodă de separare, trebuie să se cunoscă compoziţia calitativă şi cvasicantitativă a probei de analizat, gradul de exactitate cerut pentru analiză şi cele mai corespunzătoare metode de dozare.

Separarea este funcţie de metoda de dozare. In unele cazuri se pot efectua dozări de componenţi (ioni, molecule) fără separări prealabile.

Separarea şi dozarea mai multor componenţi se poate efectua din aceeaşi probă sau pe probe diferite. In ambele cazuri, se va acorda o atenţie deosebită tuturor operaţiilor, pentru a se lucra cu cea mai mare precizie şi fără pierderi.

1. Principiile generale de separare

Metodele de separare se bazează pe proprietăţile fizico-chimice ale diferitelor combinaţii chimice: acido-bazice, redox, complexare, solubilizare, stabilitate termică etc. şi pe posibilitatea de schimbare a acestor proprietăţi (exemplu în solvenţi organici etc.).

Cunoscînd domeniile de precipitare, funcţie de pH, se pot efectua precipitări selective (cu reactivi anorganici şi, în special, organici) la pH controlat, în medii tampon.

Multe separări se bazează pe capacitatea elementelor

chimice de a forma, sau nu, combinații complexe cu diferiți reactivi, în diferite medii și pe diferența lor de stabilitate.

Stabilitatea termică diferită a componenților permite o separare sau o dozare a unuia sau mai multor componenți (distilare, volatilizare, termogravimetric sau termodiferențial).

Diferența de solubilitate a unor combinații în apă și în solvenți sau amestecuri de solvenți organici, stă la baza tehnicii de extracție.

Diferitele variante de cromatografie (sau electrocromatografie) în coloană, în strat subțire și pe hîrtie, se întrebuințează foarte mult la separarea substanțelor organice și anorganice. Aceste metode au la bază diferite procese: de adsorbție, repartiție sau schimb ionic, predominînd unul dintre acestea.

Componenții gazoși, sau substanțele care se pot aduce în stare gazoasă sau de vapori, se pot separa și doza prin cromatografie de gaze (aparate complet automatizate) sau cu analizoare automate de gaze, în special pentru procese industriale continui.

Pentru separări în vederea dozării componenților, de multe ori se lucrează cu metode combinate. Exemple: analiză termică și diferite variante de cromatografie, extracții combinate cu diferite variante de cromatografie sau invers etc.

2. Separări prin electroliză

Metodele electrochimice sînt aplicate de foarte mult timp în practica analitică. Acestea s-au perfecționat mult prin posibilitatea controlului automat al potențialului (datorită progresului electrotehnicii), datorită cunoștințelor recente asupra proprietăților fizico-chimice ale soluțiilor, influența unor factori și fenomene asupra echilibrelor etc.

Cînd separarea se face în vederea dozării unor componenţi, elementele se pot depune cantitativ pe unul dintre electrozi şi determina electrogravimetric sau prin solvirea depozitului şi determinarea printr-o metodă corespunzătoare, în general, colorimetric.

Factorii principali care influenţează separarea unui element de altele din soluţie sînt: potenţialul, natura şi concentraţia mediului (necomplexant sau complexant), pH-ul, temperatura etc.

La potenţiale controlate (cu ajutorul potenţiostatelor) se pot efectua simplu şi rapid separări electrochimice ale elementelor cu potenţiale de separare apropiate.

In cazul cînd separarea se poate efectua prin alegerea corespunzătoare a naturii mediului şi a pH-ului, nu trebuie luate alte precauţiuni electrochimice.

Determinarea condiţiilor de electroliză este necesară pentru o separare şi o determinare precisă. Pentru aceasta, se trasează curba i=f(E) şi se stabilesc condiţiile optime de: mediu, agitare, temperatură, natura şi suprafaţa electrozilor, intensitatea de curent, durata electrolizei etc.

Aparatura necesară este dată în fig.1.

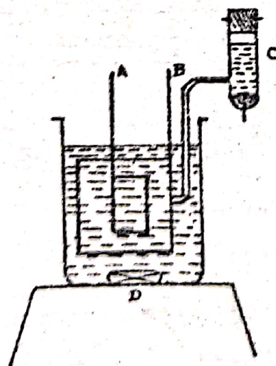


Fig.1

Separarea prin electroliză la potenţial controlat. A,B - electrozi, C - electrodul de referinţă, D - agitator magnetic. (După J.J.Lingane, Anal.Chim.Acta., 2, 592, 1948).

Agitarea se poate efectua cu un agitator electromagnetic, prin rotirea sau vibrarea electrodului etc. In acest fel, se pot depune 200 mg metal în 10-15 minute.

2.1. Electroliza cu catod de mercur

Această variantă se întrebuințează (în general) pentru separarea componenților principali (elemente care formează amalgam) de componenții în concentrație mică, ce rămîn în soluție şi care, după separare, se dozează printr-o metodă convenabilă.

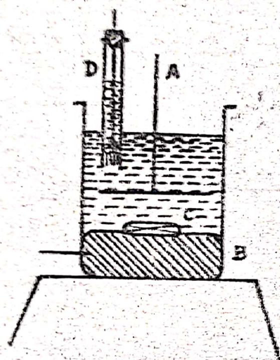


Fig.2

Electroliza cu catod de mercur la potențial controlat A - disc de platină (anod), B - electrod de mercur (catod), C - agitator magnetic, D - electrod de referință (După J.J.Lingane, Anal. Chim. Acta, 2, 595, 1948).

Fără controlul potențialului, în mediu de H_2SO_4 0,1 N se depun: Fe, Cu, Ni, Co, Zn, Ge, Ag, Cd, In, Sn, Cr, Mo, Pb, Bi, Se, Te, Os, Tl, Hg, Au, Pt, Ir, Rh, Pa.

Mn se depune greu. Ru, As, Sb nu se depun cantitativ.

Rămîn în soluție: Al, B, Be, Ta, Nb, W, P.R., Ti, Zr, Th, U, V, Pu, majoritatea în stare de oxidare inferioară celei inițiale.

Prin controlul potențialului se măreşte selectivitatea separărilor. Pentru o separare bună a două elemente chimice este nevoie de o diferență a potențialelor lor de semidreaptă de 250-300 mV. Un exemplu pentru separarea Cu, Bi, Pb, Sn, la potențial controlat, este dat de J.Lingane şi L.Jones (Anal. Chem. 23, 1798 (1951). Potențialele de depunere ale Cu şi Bi

în mediu tartric, în funcție de pH, sînt date în fig.3.

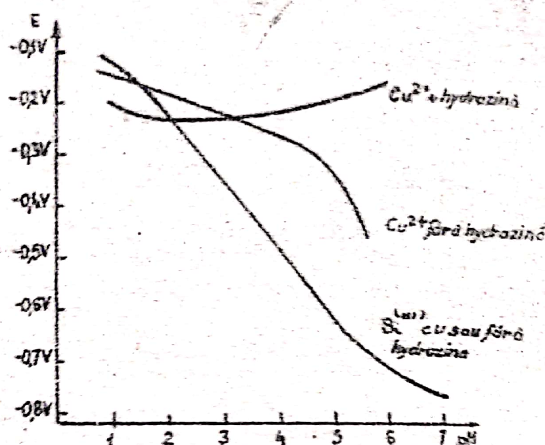


Fig.3

La pH = 5-6 se depune Cu, la pH = 4-5, Bi și apoi Pb. După distrugerea tartratului complex de Sn^{4+}, se depune Sn.

Pentru separarea și concentrarea urmelor se întrebuințează un electrod cu suprafață foarte mică de: Pt, Hg, grafit, carburi etc. In ultimul timp, se întrebuințează mult polarografia amalgamelor, voltamperometria anodică și catodică și alte variante ale metodelor electrochimice, pentru separarea și concentrarea urmelor anorganice și organice (vezi polarografia).

2.2. Electroliza internă (pilă electrochimică)

Prin electroliză internă se înțelege sistemul de doi electrozi (de natură diferită) scurtcircuitat, pe care au loc fenomene redox, pe unul de oxidare, iar pe celălalt de reducere.

Un dispozitiv pentru electroliză internă este dat în fig.4.

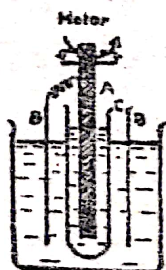


Fig.4

A-bară de zinc, B - electrod de platină, C-vas poros.

<u>Pe un electrod de platină, scurtcircuitat cu unul de zinc,</u> se pot depune urme de: Cu, Sb, Co, Bi etc.

Curba i=f(E) la depunerea cuprului pe electrodul de platină este reprezentată în fig.5.

Metodele electrochimice se aplică și pentru separarea și dozarea substanțelor organice, prin metode directe sau indirecte, (exemplu vezi volt-amperometria).

Obs. Extracția și diferitele variante de cromatografie sînt prezentate în vol.II (p.652).

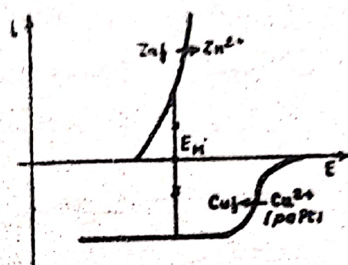


Fig.5

C A P I T O L U L   III

INTERPRETAREA REZULTATELOR ANALIZEI CHIMICE

III.1. Aprecierea metodelor de analiză

(Extras din Al.I.Crişan, Metode fizice de analiză în chimia analitică, CDICP, 1970, vol.VI, pp.174-186).

Aprecierea unei metode de analiză se poate face pe baza următorilor parametrii: domeniul cantitativ al metodei (domeniul de lucru şi mărimea probei medii), selectivitatea metodei, specificitatea metodei, limita de determinare, sensibilitatea, greutatea execuţiei, aparatura necesară, timpul de lucru efectiv şi timpii "morţi" (rapiditatea), preţul, eroarea (precizia şi exactitatea) etc.

1.1. Nivelul de concentraţie

Metodele de analiză se împart după concentraţia reactanţilor şi după mărimea probei medii luate iniţial în lucru.

După ordinul de mărime al concentraţiei reactanţilor există următoarele tipuri de metode (domenii de lucru):

- molare: 0,1 M
- centimolare: $1-9.10^{-2}$M
- milimolare: $1-9.10^{-3}$M
- micromolare: $1.10^{-6}-9.10^{-4}$M
- nanomolare: $1.10^{-9}-9.10^{-7}$M

In funcţie de cantitatea de probă medie iniţială luată pentru analiză, metodele se împart în:

- gramice; pînă la 0,1 g
- centigramice: $1-9.10^{-2}$g
- miligramice: $1-9.10^{-3}$g
- microgramice: $1.10^{-6}-9.10^{-4}$g
- nanogramice: $1.10^{-9}-9.10^{-7}$g
- picogramice: $1.10^{-12}-9.10^{-8}$g.

Intre domeniul de lucru şi mărimea probei medii există o corelaţie dată de "conţinutul relativ" al elementelor sau substanţelor care compun proba medie. Componenţii unei probe sînt:

- componenţi principali: 10-100%
- componenţi secundari: 0,01-10%
- urme: < 0,01%.

1.2. Selectivitatea şi specificitatea

O metodă analitică este selectivă cînd permite determinarea componentului dintr-o probă fără deranjamente din partea componenţilor însoţitori.

O metodă de analiză este specifică atunci cînd permite determinarea unui component dintr-o probă, fără nici un deranjament din partea unui mare număr de alţi componenţi care pot fi prezenţi.

Exemplu, determinarea $PO_4^{3-} \longrightarrow$ (PMo)(ox). /ox - oxichinolină/.

Deranjamentul produs de componenţii însoţitori se numeşte: "interferenţă".

Pentru aprecierea cantitativă a selectivităţii şi specificităţii unei metode, se efectuează analize în prezenţă de cantităţi variabile de ioni însoţitori şi o cantitate constantă a ionului de determinat.

Se execută determinări pe probe în care cantităţile de specii străine se pot afla în concentraţii în care relaţia:

$\varepsilon = \bar{X} - A \leq t_{Q.k.}\, s_{\bar{X}}$ este încă valabilă.

ε - abatere, eroare (eroare absolută)

$\bar{X}$ - valoarea medie experimentală

A - valoarea adevărată

t - criteriul statistic

Q - nivelul de semnificaţie / $0 < Q \leq 0{,}05$ /

K - numărul gradelor de libertate

$S_{\bar{X}}$ - abaterea (eroarea) medie pătratică a mediei de selecție.

Concentrația maximă a speciei chimice străine, exprimată în moli, pentru care expresia de mai sus este încă valabilă, se definește ca limită de deranjare, limita de perturbare sau limita de interferență și se notează cu C_{if}.

Gradul de selectivitate χ al unei metode în prezența unei specii deranjatoare se definește ca raportul dintre limita de interferență C_{if} și concentrația speciei de determinat C_o:

$$\chi = \frac{C_{if}}{C_o}$$

Cu ajutorul parametrului χ se pot aprecia metodele de analiză în privința selectivității lor față de o anumită specie chimică deranjatoare.

Din acest punct de vedere metodele se pot clasifica astfel:

$\chi < 0,1$: metodă practic neselectivă

$0,1 \leq \chi < 100$: " puțin selectivă

$100 \leq \chi < 1000$: " cu selectivitate bună

$1000 \leq \chi < 10000$: " cu selectivitate foarte bună

Cînd $\chi > 10.000$, se poate spune că specia chimică dată nu are nici o influență asupra metodei studiate, deci metoda este specifică.

1.3. Limita de determinare

Concentrația minimă de substanță care poate fi determinată într-o analiză se numește limită de determinare (calitativ - limită de identificare) și se notează C_{X_1} sau $C_{\bar{X}}$, care poate fi definită și cu ajutorul parametrilor statistici t_Q și

S sau t_Q şi $S_{\bar{X}}$.

După Gottschalk, limita de recunoaştere se defineşte:

$$C_{X_1} = \sqrt{2.t.s}$$

$$C_{\bar{X}} = \sqrt{2.t.s_{\bar{X}}}$$

Limita de determinare mai poate fi definită şi în funcţie de precizia aparatului de măsură.

Profesorul C.Liteanu a elaborat o nouă posibilitate microanalitică pentru determinări sub limita de determinare (identificare) /Mikrochimica Acta, Wien, 1970, 715/.

1.4. Sensibilitatea metodei

Comparativ, pentru aprecierea sensibilităţii metodelor de analiză se poate folosi funcţia teoretică de determinare:

$$C_i = f.P_i$$ / C = concentraţia, P = proprietate/

$$f = \frac{C_i}{P_i}$$

Valoarea dimensională a funcţiei f este o mărime care permite o comparare uşoară a metodelor.

Exemplu, în titrimetrie, f se exprimă în moli/cm^3

în fotometrie, f se exprimă în mg sau µg/unitate de absorbţie etc.

în gravimetrie, f este o mărime fără dimensiuni.

Din relaţiile de mai sus se observă că o metodă de analiză este mai sensibilă cînd factorul său de proporţionalitate este mai mic. In acest caz, P_i este mare şi erorile relative sînt (mai) mici.

Din punct de vedere al sensibilităţii, după criteriul f, metodele se clasifică astfel:

$f > 1$, metodă foarte puțin sensibilă,

$1 > f > 0,5$: metodă puțin sensibilă,

$0,5 > f > 0,1$: metodă sensibilă,

$0,1 > f$: metode foarte sensibile.

1.5. Modul de lucru

Metodele de analiză se deosebesc între ele și prin dificultățile teoretice și practice de efectuare. Din acest punct de vedere sînt metode simple ce se pot efectua de un personal cu pregătire medie (laboranți), sau metode mai complexe și dificile, ce se pot efectua numai de un personal cu calificare superioară și specializat (tehnicieni și analiști).

1.6. Aparatura necesară

Unele metode de analiză se pot efectua cu o aparatură simplă (metodele gravimetrice, titrimetrice), altele necesită o aparatură medie sau mai complicată și scumpă (metodele optice, electrochimice, termice, magnetice etc.).

Pentru analize de serie se apelează la o aparatură automată (de la luarea probelor pînă la înregistrarea rezultatelor).

1.7. Durata analizei

Se face o deosebire între timpul de lucru sau timpul activ t_a și timpul de așteptare (mort sau pasiv) t_p.

In timpul de lucru intră timpul necesar efectuării operațiilor cerute de metoda de analiză, exemplu: cîntărirea probei (luarea probei), adăugarea reactivilor, decantări, filtrări, spălări, citiri la biuretă sau alte instrumente, calcule, reprezentări grafice etc.

Se consideră ca timp mort, timpul în care se așteaptă terminarea unor operații ca: uscarea, calcinarea, solubilizarea, încălzirea, răcirea, evaporarea etc.

Se consideră durata totală a unei analize timpul consumat din momentul luării probei și pînă în momentul predării rezultatului.

Cînd se execută o singură probă, durata totală este:

$$t_t = t_a + t_p \quad (1)$$

Cînd se execută n probe paralele, durata este:

$$t_t = n \cdot t_a + 2t_p \quad (2)$$

Din (2) se vede că, și în cazul unor metode de mai lungă durată, se poate scurta t_t, lucrînd pe mai multe probe simultan și recuperînd timpii morți printr-o bună organizare a succesiunii operațiunilor.

Există, în funcție de durată (t_t) și de numărul probelor (n) care se pot efectua în 8 ore de lucru:

- metode rapide: $t_t <$ 10 minute ($n > 30$),
- metode de mică durată: 10 minute $< t_t <$ 1 h (n=8-30),
- metode de mare durată: 1 h $< t_t <$ 4 h (n=2-8),
- metode de foarte mare durată: $t_t >$ 4 ore ($n < 2$).

1.8. Prețul analizei

Prețul unei analize constă din suma costurilor parțiale date de: reactivii folosiți, mîna de lucru, timpul (ore-muncă), amortizarea aparaturii, regia generală a laboratorului (apă, curent electric, gaz, plata personalului etc.).

Este evident că se tinde spre folosirea metodelor celor mai ieftine în general.

1.9. Informația metodei

Orice metodă de analiză chimică constituie în fond un mijloc de a obține o informație despre proba de analizat. Din această cauză, în ultimii ani a început introducerea în analiza chimică a conceptelor teoriei matematice a informației, care

face parte din teoria generală a ciberneticii.

La analiza chimică se obține totdeauna o informație care poate servi în scop productiv sau științific.

Shanon (1948) a demonstrat că măsura cantității de informație este entropia experimentului (entropia informațională), notată cu H:

$$H(p_1, p_2, \ldots, p_n) = -\sum_{k=1}^{n} p_k \log p_k$$

unde p_k este probabilitatea de apariție a evenimentului k.

Această formulă este asemănătoare cu cea a entropiei termodinamice dată de Boltzman (cu 50 ani mai devreme):

$$S = -k \sum_{i=1}^{n} p_i \log p_i$$

k - constanta lui Boltzman

p_i - probabilitatea ca sistemul să se afle în stare energetică i.

Pe baza formulei cantității de informație, Brillouin a dedus un caz particular, prin care a exprimat cantitatea de informație obținută la măsurarea unei lungimi L cu precizia Δ:

$$I = k \ln \frac{L}{\Delta}$$

Această formulă a fost aplicată și adaptată la analizele chimice de Liteanu și Crișan, care au calculat cantitatea de informație în funcție de media X și de eroarea medie pătratică de selecție S:

$$I = k.\log \frac{\bar{X}}{0,7979.S} \simeq k \log \frac{\bar{X}}{0,8.S}$$

Cu ajutorul acestei expresii se poate face o apreciere și o comparare a unor metode de analiză.

Exemplu, la determinarea fosfatului ca $BiPO_4$, s-a obținut

I = 2,87 unități zecimale de informație,

- la determinarea PO_4^{3-} ca $Mg_2P_2O_7$ s-a obținut I = 2,67 unități.

Ambele metode dau practic aceeași cantitate de informație.

Uneori este util a se înlocui pentru aprecierea și compararea metodelor și prețul unității de informație (a).

$$a = \frac{C}{I} \qquad C \text{ - prețul total al analizei.}$$

Cu ajutorul lui a se pot alege apoi metodele care dau cantitatea maximă de informație, la preț scăzut și în timp t util. Deci, se pot alege metodele care vor da eficiența maximă a informației obținute:

$$\eta = \frac{I}{C.t}$$

1.10. Precizia metodei

Termenul de precizie este folosit pentru a descrie reproductibilitatea rezultatelor.

O metodă de analiză este precisă dacă și numai dacă pe tot domeniul de concentrații sînt satisfăcute inegalitățile:

$$|\bar{X} - X_1| \leq \Delta x \wedge \Delta x < g.\bar{X}$$

(aici . x este cea mai mică diviziune a aparatului de măsurat).

Se mai poate scrie:

$$|\bar{X} - X_1| \leq t_{q.k} \cdot n \wedge t_{q.k} \cdot s < g\bar{X}$$

Se vede că parametrul statistic care reflectă abaterea medie a unui rezultat de la media X este S , dar dispersia medie a rezultatelor se apreciază cu ajutorul parametrului statistic S^2.

Dacă este necesar să se compare între ele două metode,

caracterizate de dispersiile S_1^2 şi S_2^2, atunci se poate folosi criteriul F:

$F_{exp} < F_{0,05}$: metodele au aceeaşi precizie

$F_{0,05} \leq F_{exp}$ $F_{0,01}$: metoda cu S^2 mai mic este probabil mai precisă decît cea cu S^2 mai mare,

$F_{0,01} \leq F_{exp} < F_{0,001}$: metoda cu S^2 mai mic este mai precisă decît cea cu S^2 mai mare,

$F_{0,001} \leq F_{exp}$: metoda cu S^2 mai mic este mult mai precisă decît cea cu S^2 mai mare.

Este natural că la selectarea metodei necesare se va alege metoda care asigură precizia impusă de nevoile practice.

Nu trebuie scăpat din vedere că parametrii statistici depind de parametrii chimici care caracterizează metodele de analiză.

In cazul metodelor titrimetrice, parametrul chimic de care depinde dispersia S^2 este raportul:

$$\frac{(\Delta P)_{k,c,e\ max.}}{\Delta P_{min.}} \leq 1$$

ΔP - saltul proprietăţilor la punctul final al titrării, (determinat de constanta globală de echilibru k a reacţiei, de concentraţia c a reactanţilor şi de eroarea maximă admisă e_{max})

ΔP_{min}- este diviziunea minimă pe care o măsoară aparatul la punctul final (în titrimetria chimică ΔP_{min} este intervalul de viraj al indicatorului).

In cazul metodelor gravimetrice şi al celor bazate pe curbe de etalonare, parametrul de care depinde dispersia S^2 este:

$$\frac{\Delta P}{\Delta c} \gg 1$$

ΔP - variația de proprietate (greutate, extincție, curent etc.), de-a lungul întregului domeniu cantitativ al metodei.

Δc - variația concentrației de-a lungul aceluiași domeniu.

La selecția metodelor se vor avea în vedere mai ales metodele al căror raport este foarte mare.

1.11. Exactitatea metodei

O metodă de analiză este exactă dacă și numai dacă pe întregul domeniu de concentrație al metodei este satisfăcută inegalitatea:

$$|A - \bar{X}| \leq |\varepsilon| \qquad (1)$$

Cu cît eroarea este mai mică cu atît exactitatea este mai mare.

Exactitatea este cel mai important parametru al unei metode de analiză, deoarece numai o metodă exactă se poate folosi în producție și în cercetare și numai metodelor exacte li se pot atașa și alți parametri care să le caracterizeze (precizie, sensibilitate).

Deci, toate metodele care nu satisfac inegalitatea (1) vor fi apreciate ca fiind inexacte și deci nu pot fi luate în considerare la nici un fel de selecție, în vederea aplicării în practică.

In titrimetrie, parametrul de care depinde îndeplinirea condiției (1) este:

$$\left| \frac{\bar{P}_f}{P_e} \right| \geq 1 \qquad (2)$$

$\bar{P}_f$ - valoarea proprietății urmărite la punctul final al titrării,

P_e - valoarea proprietății la punctul teoretic de echivalență al titrării.

In gravimetrie şi în metodele bazate pe curbe de etalonare, parametrii de care depinde exactitatea sînt:

$$\left|\frac{\bar{f}\cdot\bar{P}_{min}}{f\cdot P_{min}}\right| \geqslant 1 \quad (3) \quad \text{şi} \quad \left|\frac{\bar{f}}{f}\right| \geqslant 1 \quad (4)$$

(aceste raporturi se fac ca să fie supraunitare).

Metodele sînt exacte cînd raporturile (3 şi 4) au valori apropiate de unitate.

1.12. Repartiţia preciziei şi exactitatea rezultatelor analizei

In fig.6 - se prezintă patru variante a rezultatelor a cinci determinări.

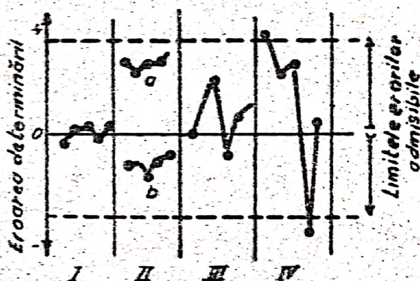


Fig.6

In cazul I toate cele cinci determinări prin aceeaşi metodă dau o valoare foarte mică a abaterii de la conţinutul real. Acest fel de rezultate le numim precise şi exacte(sau reale).

In cazul II, seria de determinări prin două metode dă rezultate bune, reproductibile cu o eroare pozitivă sau negativă (a sau b), dar mărimea medie a erorii se abate de la zero. Cu alte cuvinte, rezultatul mediu a cinci determinări prin fiecare din cele două metode (a sau b) este mai mare sau mai mic decît valoarea reală. Limita admisibilă a erorilor, arătată prin linie întreruptă se deplasează în funcţie de conţinutul

elementelor de determinat şi de condiţiile care se ridică faţă de precizia şi exactitatea analizei. Metoda care dă o bună reproductibilitate poate fi inutilizabilă, dacă mărimea erorilor depăşeşte limitele admisibile. Insă, pentru asemenea cazuri, se poate introduce o corecţie în rezultatul final al determinării.

In exemplele III şi IV rezultatele sînt foarte împrăştiate. Aceste metode nu sînt precise şi aplicarea lor nu este indicată dacă, bineînţeles, diferitele determinări depăşesc limita abaterilor admisibile de la conţinutul real.

Sursele erorilor pozitive şi negative pot fi cele mai variate (de exemplu, aplicarea unei metode nesigure de determinare, nerespectarea cu stricteţă a tuturor condiţiilor indicate de modul de lucru al analizei, erorile cauzate de aparatele de măsură, folosirea unor reactivi impuri, munca neglijentă a analistului etc.).

<u>Exactitatea rezultatelor analizei</u> se poate verifica prin mai multe procedee: analiza unui amestec artificial identic din punct de vedere al compoziţiei elementare sau a unei determinări martor, cu compoziţie apropiată şi analizată prin metode diferite.

Procedeul cel mai sigur de control al preciziei determinărilor este folosirea izotopilor radioactivi. In acest caz, la proba cîntărită se adaugă izotopul radioactiv al elementului de determinat şi apoi se execută operaţiile de dezagregare, separare, precipitare etc., după care se măsoară activitatea reziduului sau a soluţiei şi, dacă se constată pierderi de element, se introduce corecţia respectivă în rezultatele analizei.

Precizia şi exactitatea rezultatelor depinde de experienţa analistului, alegerea metodei de determinare, calitatea aparaturii şi a reactivilor, interpretarea rezultatelor.



III.2. PRELUCRAREA REZULTATELOR ANALIZEI CHIMICE

(Extras din C.Liteanu, Volumetrie, Ed.5-a, EDP 1969,p.17-29).

Analiza chimică fiind rezultatul unui şir de operaţii şi măsurători, fiecare avînd erorile corespunzătoare, rezultatul final va reflecta suma acestor erori, faţă de valoarea adevărată (A) sau media rezultatelor ($\bar{X}$). Ţinînd cont că, rezultatele analizelor chimice sînt guvernate de legi statistice, interpretarea acestor rezultate, compararea metodelor şi alegerea celei mai corespunzătoare metode de analiză după un criteriu ştiinţific se poate face prin aplicarea statisticii matematice.

In statistica matematică, eroarea sau abaterea este diferenţa $A-X_i$ sau $\bar{X}-X_i$ (X_i = valoarea experimentală).

Această diferenţă $A-X_i = \bar{X}-X_i = \varepsilon_a$ se numeşte eroare absolută, iar raportul:

$$\frac{\varepsilon_a}{\bar{X}(A)} \cdot 100 = \varepsilon_r\%,$$ eroare relativă procentuală.

In practica analitică, funcţie de natura analizei şi memetodă, $\varepsilon_r\% \leq 1\%$.

In analiza chimică (respectiv, în oricare determinare experimentală) pot interveni două tipuri de erori: sistematice şi întîmplătoare (accidentale).

2.1. Erori sistematice (ε sist.) sînt erori a căror sumă (într-un şir de determinări oricît de mare) are o valoare finită, pozitivă sau negativă:

$$\varepsilon_{sist.} = \lim_{n\to\infty} \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i \neq 0$$

Cînd eroarea sistematică este cunoscută, aceasta se elimină sau se ţine cont de ea:

$$\bar{X} = \bar{X}_{exp.} \pm \varepsilon_{sist.}$$

Erorile sistematice pot fi: de concepţie a metodelor de analiză şi de execuţie (aparatură, reactivi, personal de laborator etc.). Pentru depistarea lor există mai multe posibilităţi: analiza probei martor, analiza probelor cu conţinut cunoscut etc.

Erori întîmplătoare ($\varepsilon_{\hat{i}nt.}$ accidentale sau aleatoare) sînt erori a căror sumă este nulă (pentru un şir de determinări suficient de mare):

$$\varepsilon_{\hat{i}nt.} = \lim_{n \to \infty} \sum_{i=1}^{n} \varepsilon_i = 0$$

Erorile întîmplătoare individuale nu se pot elimina. Ele au o mărime (absolută) cel mult de ordinul preciziei instrumentului de măsurat.

Deoarece o măsurare este întotdeauna însoţită de o eroare întîmplătoare, este necesar să se cunoască legile de bază ale fenomenelor întîmplătoare, legi studiate de teoria probabilităţilor.

Prin proprietăţile menţionate, se pot deosebi erorile sistematice de cele întîmplătoare.

Pentru serii mari de determinări ($n > 30$), se aplică legea distribuţiei normale a lui Gauss.

In cazul cînd se fac un număr mic de determinări($n \leq 5$) se foloseşte dispersia de selecţie (s^2).

$$s^2 = \frac{\sum_{i=1}^{n} (\bar{X}-X_i)^2}{n-1}$$

In continuare se va folosi eroarea medie pătratică a unei determinări X:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X-X_i)^2}{n-1}}$$

precum şi eroarea medie pătratică $s_{\bar{X}}$ a mediei de selecţie:

$$s_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (X-X_i)^2}{n(n-1)}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

Această apreciere a mediei generale, cu ajutorul unui număr mic de determinări, se spune că se realizează cu ceea ce se numeşte o selecţie redusă. Pentru aceasta, va trebui să se cunoască distribuţia mărimii:

$$t = \frac{|\bar{X} - X|}{s}, \quad \text{respectiv } t = \frac{|A - \bar{X}|}{s_{\bar{X}}}$$

Distribuţia variabilei t (funcţie de frecvenţă) are loc după legea lui Student (W.Gosset), care este de forma:

$$f(t) = B_k \left(1 + \frac{t^2}{k}\right)^{-\frac{k+1}{2}}$$

în care B_k este o mărime constantă, iar $k=n-1$ este numărul gradelor de libertate.

Pentru $k \rightarrow \infty$, distribuţia variabilei t tinde către distribuţia normală şi este deosebit de important, deci, să se noteze că pentru o anumită probabilitate valoarea lui t depinde de numărul gradelor de libertate $k=n-1$ deci de numărul de determinări.

In fig.7 se reprezintă graficul curbei de distribuţie a variabilei t (Student) pentru $k=1$ şi $k=5$.

2.2. In cazul unui număr redus de determinări (selecţie redusă), valoarea intervalului de o parte şi de alta a mediei de selecţie $\bar{X}$ în care se găseşte o determinare oarecare X_i,

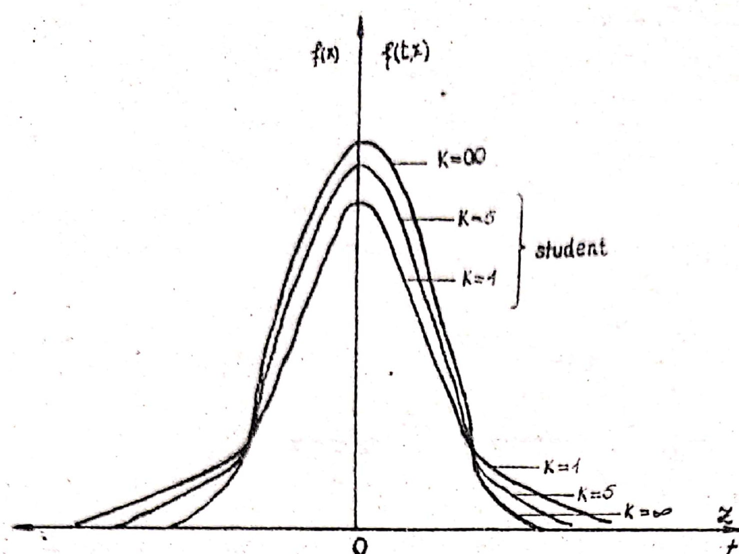


Fig.7.

este dată de expresia <u>t.s</u>. Aşadar, se poate scrie:

$$\overline{X} - t.s < X_i < \overline{X} + t.s$$

Intervalul de o parte şi de alta a mediei aritmetice de selecţie $\overline{X}$, în care se găseşte valoarea adevărată A sau ceea ce se numeşte <u>intervalul de încredere</u>, este dat de relaţia:

$$\varepsilon = 2t.s_{\overline{X}}$$

Aşadar, se poate scrie:

$$\overline{X} - t.s_{\overline{X}} < A < \overline{X} + t.s_{\overline{X}}, \text{ adică}$$

$$\overline{X} - t\frac{s}{\sqrt{n}} < A < \overline{X} + t\frac{s}{\sqrt{n}}, \text{ respectiv}$$

$$\overline{X} - \varepsilon < A < \overline{X} + \varepsilon$$

<u>Diferenţa $\overline{X}$-A este o măsură a exactităţii analizei efectuate.</u>

In tabelul 1 se dau valorile <u>t</u> în funcţie de numărul gradelor de libertate k=n-1 şi de probabilitatea aleasă <u>P</u> în %.

In cele ce urmează se va nota cu <u>t</u> şi t_p, adică se va specifica întotdeauna siguranţa aleasă.

Să considerăm de exemplu, că la stabilirea titrului (T) unei soluţii de HCl cu oxalat disodic, s-au obţinut următoarele valori: $4{,}422.10^{-3}$, $4{,}423.10^{-3}$ şi $4{,}415.10^{-3}$. Media aritmetică va fi: $\overline{X} = 4{,}420.10^{-3}$ şi $s_{\overline{X}} = 2{,}24.10^{-6}$, $s^2 = 1{,}5.10^{-11}$ şi

Tabelul 1

k	P=90%	P=95%	P=99%	k	P=90%	P=95%	P=99%
1.	6,31	12,71	63,66	8	1,86	2,30	3,36
2.	2,92	4,30	9,93	9	1,83	2,26	3,25
3.	2,35	3,18	5,84	10	1,81	2,23	3,17
4.	2,13	2,78	4,60	20	1,72	2,09	2,85
5.	2,02	2,75	4,03	30	1,70	2,04	2,75
6.	1,94	2,45	3,70	60	1,67	2,00	2,66
7.	1,90	2,37	3,50	120	1,66	1,98	2,62

deoarece k=3-1=2 determinări independente, pentru P=95%, t=4,30 şi $\varepsilon = 4,30.2,24.10^{-6} = 9,6.10^{-6}$. In concluzie, acest rezultat ar trebui scris astfel:

$$T = 4,420.10^{-3} \pm 9,6.10^{-6},\ n=3,\ s^2 = 1,5.10^{-11}$$

Factorul (F) va fi:

$$F = \frac{4,42.10^{-3} \pm 9,6.10^{-6}}{3,6465.10^{-3}} = 1,2131 \pm 0,0027$$

Incă un exemplu de prelucrare şi prezentare a rezultatelor unei analize chimice.

La analiza conţinutului de fier al unui minereu, după metoda cu permanganat, s-au găsit următoarele valori:

24,42%, 24,31%, 24,56% , 24,51%

Rezultatul se va prezenta astfel:

$$Fe = 24,45\%,\ n=4,\ s^2 = 1,21.10^{-2}$$

2.3. <u>Dispersia</u> este un indice de mare importanţă pentru analiza chimică şi cum o dată cu creşterea numărului de determinări, ea scade, nu este indiferent cu cîte determinări s-a obţinut. De aceea şi indicarea acestui număr este absolut necesară.

Prelucrarea statistică a rezultatelor unei analize chimice nu se limitează desigur numai la calculul şi exprimarea acestor rezultate, ci are aspecte cu mult mai numeroase şi de un interes deosebit.

2.4. Cu ajutorul statisticii matematice se pot studia următoarele:

a. Aprecierea unei metode de analiză după rezultatele obţinute pe probe cu conţinut cunoscut.

b. Compararea dispersiilor cu două metode folosite de acelaşi chimist pe acelaşi material sau cu aceeaşi metodă, dar de doi chimişti, ori de acelaşi chimist, dar în laboratoare diferite.

c. Compararea rezultatelor (mediilor) obţinute cu aceeaşi metodă şi pe acelaşi material, de către doi chimişti în acelaşi laborator sau în laboratoare diferite, ori de acelaşi chimist în laboratoare diferite.

d. Compararea rezultatelor (mediilor) obţinute cu două metode, de doi chimişti analişti în acelaşi laborator sau în laboratoare diferite sau de un chimist analist în acelaşi laborator ori în laboratoare diferite.

e. Eliminarea rezultatelor îndoielnice.

Se dau exemple de calcul statistic pentru cazurile a, b şi e.

2.5. Aprecierea unei metode de analiză după rezultatele obţinute pe probe cu conţinut cunoscut. Pentru a stabili gradul de exactitate, respectiv eventuala eroare sistematică a unei metode de analiză, se fac o serie de determinări pe probe cu conţinut cunoscut. Să considerăm, de exemplu, că se ia în lucru o cantitate de substanţă de 2,655 mg, iar rezultatul determinărilor în număr de patru este următorul:

2,649; 2,640; 2,645; 2,652

$\bar{X}$ = 2,6465 mg, $s^2 = 2,7.10^{-6}$, $s_{\bar{X}} = 2,6.10^{-3}$.

Pentru a calcula intervalul de siguranță în care cu probabilitatea dorită va trebui să se afle valoarea adevărată, se pleacă de la formula:

$$t = \frac{|\bar{X} - A|}{s_{\bar{X}}} = \frac{2,655 - 2,6465}{2,6.10^{-3}} = 3,27$$

Pentru P = 95% și pentru k = 4-1 = 3, $t_{95\%} = 3,18$,

$\varepsilon = ts_{\bar{X}} = 3,18.2,6.10^{-3} = 8,3.10^{-3}$. Deci pentru P = 95% intervalul de siguranță va fi între 2,6382 mg și 2,6548 mg și cum valoarea adevărată 2,655 > 2,6548, rezultă că valoarea t = 3,27 a apărut din cauza unei erori sistematice.

Așadar, în probleme de acest tip se calculează mai întîi $t = \frac{|\bar{X} - A|}{s_{\bar{X}}}$ și dacă pentru numărul de determinări folosit (n-1=k) și în funcție de probabilitatea P, $t > t_p$, media aritmetică de selecție este afectată de o eroare sistematică.

Așadar, pentru probabilitatea aleasă, diferența $|\bar{X} - A|$ poate fi egală cel mult cu $t.s_{\bar{X}}$, încît dacă $|\bar{X} - A| > t.s_{\bar{X}}$, rezultatul $\bar{X}$ este afectat de o eroare sistematică; metoda deci nu este suficient de exactă.

2.6. Compararea dispersiilor obținute cu două metode folosite de același chimist analist pe același material sau cu aceeași metodă, dar de doi chimiști, ori de același chimist dar în laboratoare diferite. Indiferent cum se obțin cele două rezultate, deci cele două selecții, cu n_1 și n_2 determinări, raportul, respectiv variabila:

$$F_{k_1, k_2} = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

are funcţia de frecvenţă de forma:

$$f(F) = C_{k_1, k_2} \frac{F^{\left(\frac{k_1}{2} - 1\right)}}{(k_2 + k_1 F)^{\frac{k_1 + k_2}{2}}}$$

(în expresia F_{k_1, k_2}, cu indicile 1 se notează dispersia cea mai mare).

In fig.8 se arată graficele acestei funcţii pentru perechile k_1, k_2: 10, ∞ ; 10, 50 şi 10, 40 grade de libertate, iar în tabelul 2 se dau valorile variabilei F pentru probabilităţile de 95% şi 99% şi în funcţie de numărul gradelor de libertate $k_1 = n_1 - 1$ şi $k_2 = n_2 - 1$.

Să considerăm următoarele două serii de determinări:

6,2; 5,9; 6,0; 6,1

şi

5,7; 6,1; 5,3; 6,3; 5,6

$\bar{x}_1 = 6,05$, $\bar{x}_2 = 5,80$; $s_1^2 = 1,67.10^{-2}$; $s_2^2 = 1,60.10^{-1}$ şi $F = \frac{1,60.10^{-1}}{1,67.10^{-2}} = 9,58$.

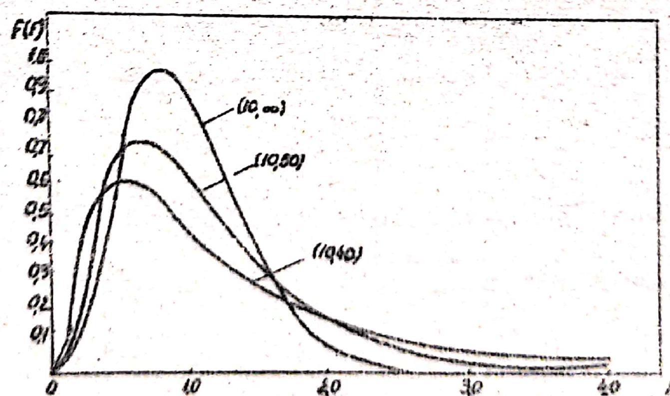


Fig.8. Curbele de distribuţie a variabilei F.

Pentru $k_1 = 4$, $k_2 = 3$ şi $P = 95\%$, $F = 9,12$, încît deosebirea dintre cele două dispersii este semnificativă, adică cele

două dispersii nu estimează aceeași dispersie generală σ^2, respectiv cele două metode au precizii diferite.

Tabelul 2

Valorile variabilei F în funcție de numărul gradelor de libertate k_1 și k_2 pentru P = 95%

k_2 \ k_1	1	2	3	4
1	161	200	216	225
2	18,51	19,00	19,16	19,25
3	10,13	9,55	9,28	9,12
4	7,71	6,94	6,59	6,39
5	6,61	5,79	5,41	5,19
6	5,99	5,14	4,76	4,53
7	5,59	4,74	4,35	4,12
8	5,32	4,46	4,07	3,84
9	5,12	4,26	3,86	3,63
10	4,96	4,10	3,71	3,48

2.7. Eliminarea rezultatelor îndoielnice. Este o problemă de mare importanță pentru chimistul analist și se pune atunci cînd într-o serie mică de determinări, una este mult diferită de restul șirului. A elimina o determinare, din cele puține obținute, fără a fi necesar, ar fi o pierdere. Inglobarea in medie, fiind totuși afectată de o eroare sistematică, poate modifica mult media și "impurifica" întregul rezultat.

Pentru rezolvarea acestei importante probleme s-au propus mai multe criterii. Iată unul din acestea, care folosește criteriul t din distribuția Student.

Se calculează mărimea t cu ajutorul formulei:

$$t = \frac{\left| \bar{X}_{n-1} - X_d \right|}{s \sqrt{\frac{n}{n-1}}}$$

în care X_d este determinarea nesigură, $\bar{X}_{n-1}$ este media aritmetică calculată cu restul de n-1 determinări iar

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n-1} (\bar{X}_{n-1} - X_i)^2}{n - 2}}$$

Dacă $t > t_p$ pentru siguranța aleasă, rezultatul nesigur se va elimina; în caz contrar, nu va mai fi îndoielnic și participă la calculul mediei aritmetice alături de celelalte.

Astfel, din seria de determinări:

8,40; 8,74; 8,80

există îndoială asupra primului rezultat. Se va proceda astfel:

$$\bar{X}_{n-1} = 8,77, \quad s = 4,24.10^{-2}$$

și deci:

$$t = \frac{8,77 - 8,4o}{4,24.10^{-2} \sqrt{\frac{3}{2}}} = 7,09$$

Pentru P = 95% și k = 2+ 1 - 2 = 1, t= 12,71(Tab.1), deci întrucît $t < t_p$ acest rezultat se deosebește numai întîmplător de celelalte, astfel încît nu va fi eliminat.

Uneori aceeași problemă se pune nu cu o determinare a aceluiași chimist, ci cu o medie aritmetică obținută în alt laborator, asupra aceluiași material, de un alt chimist, dar după aceiași metodă.

Problema eliminării dintr-un șir de medii a unei asemenea medii aritmetice se rezolvă întocmai ca și în cazul unor determinări efectuate de același chimist în același laborator.

B I B L I O G R A F I E

- Lacroix Y., Analyse chimique. Interprétation des résultats par le calcul statistique, Paris, Masson, 1962.
- Mihoc G., Micu N., Elemente de teoria probabilităţilor şi statistică, Bucureşti, E.D.P., 1966.
- Nalimov, V.V., Primenanie matematiceskoi statistiki pri analize veşcestva, Moskva, Fizmatghiz, 1960.
- Yula G.U., Kendall M.C., Introducere în teoria statisticii, Bucureşti, Ed.ştiinţifică, 1969.

CAPITOLUL IV

VOLUMETRIE

(TITRIMETRIE)

IV. V O L U M E T R I E (Titrimetrie)

1. Generalități

Volumetria sau titrimetria cuprinde metodele de dozare a unui element, a unui ion sau a unei substanțe, bazate pe măsurarea volumului de soluție de reactiv introdus în soluția de analizat astfel ca elementul, ionul sau substanța de dozat și reactivul să se găsească în cantități echivalente. Soluția de reactiv trebuie să fie de concentrație cunoscută. Cunoscînd reacția care are loc și cantitatea de reactiv introdus, prin calcul stoichiometric se poate afla cantitatea de element, ion sau substanță de dozat.

Introducerea treptată a soluției de reactiv în soluția de analizat se numește titrare și constituie operația principală a volumetriei.

Momentul în care substanța de dozat și reactivul se găsese în cantități echivalente se numește punct de echivalență. Acest moment se poate pune în evidență: prin schimbarea culorii soluției datorită reactivului, de exemplu; cu ajutorul unor substanțe (indicatori) care își schimbă culoarea în punctul de echivalență (volumetrie chimică); cu ajutorul unor aparate care indică schimbarea unei anumite proprietăți a soluției în punctul de echivalență (volumetria fizico-chimică).

Momentul în care se termină titrarea se numește punct final al titrării și nu întotdeauna coincide cu punctul de echivalență. Pentru ca rezultatele să fie cît mai apropiate de cele reale, punctul final al titrării trebuie să fie cît mai aproape, înainte sau după punctul de echivalență.

Spre deosebire de analiza gravimetrică, analiza volumetrică prezintă avantajul că nu durează decît atît timp cît este necesar pentru introducerea reactivului pînă în punctul de echi-

valență (aprox.5 min).

Se evită astfel o serie de operații îndelungate ca filtrarea, spălarea precipitatului, uscarea, calcinarea etc. De aceea analiza volumetrică se folosește în mod obișnuit pentru determinările în serie. Dacă în analiza gravimetrică nu se pot utiliza decît reacțiile cu formare de precipitate, analiza volumetrică folosește atît acest tip de reacții cît și reacțiile de neutralizare, reacțiile redox, reacțiile cu formare de combinații complexe și reacțiile cu formare de combinații puțin disociate. Din acest punct de vedere, domeniul de aplicare al analizei volumetrice este mult mai larg decît cel al analizei gravimetrice.

In afară de tehnica titrării directe, cînd soluția substanței de analizat se titrează cu soluția de reactiv, în volumetrie se poate folosi după caz, unul din următoarele procedee indirecte:

1. Titrarea substituientului, care constă în titrarea substanței rezultată din reacția între substanța de analizat și un reactiv adecvat. Un exemplu de astfel de titrare îl constituie dozarea ionului Cu^{2+} (ionul de determinat). Soluția conținînd ionul Cu^{2+}, se tratează cu KI în exces și I_2, rezultat din reacția între Cu^{2+} și KI, se titrează cu o soluție de $Na_2S_2O_3$ de concentrație cunoscută.

Deși KI este în exces, din această reacție rezultă o cantitate de I_2 echivalentă cu cantitatea de Cu^{2+} de determinat. O astfel de tehnică se aplică atunci cînd desfășurarea reacției directe dintre substanța de analizat și reactiv este complexă sau cînd punctul de echivalență este greu de determinat.

2. Titrarea excesului de reactiv (retitrarea, titrarea inversă) se folosește de asemenea cînd titrarea directă este

dificilă, datorită fie vitezei relativ mici a reacţiei directe, fie greutăţii de a determina punctul de echivalenţă. Procedeul constă în tratarea soluţiei substanţei de analizat cu un volum exact măsurat de soluţie de concentraţie exact cunoscută a unei substanţe care reacţionează cu substanţa de analizat, astfel încît substanţa introdusă să rămînă în exces. După terminarea reacţiei, excesul se titrează cu soluţia unui alt reactiv de concentraţie exact cunoscută. Un exemplu de astfel de titrare îl constituie dozarea ionului Cl^- în soluţie acidă, cînd prin titrare directă cu soluţie de $AgNO_3$, punctul de echivalenţă este greu de determinat. Pentru dozare, soluţiei de Cl^- i se adaugă un volum exact măsurat dintr-o soluţie de concentraţie cunoscută de $AgNO_3$ astfel ca aceasta să rămînă în exces, iar excesul de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie de NH_4SCN de concentraţie cunoscută, folosind ca indicator ionul Fe^{3+}.

1.1. Aparatura pentru măsurarea volumelor

In afară de cîntărire, o operaţie generală folosită în analiza volumetrică o constituie măsurarea volumelor de soluţie. Unitatea de bază folosită în acest scop este litrul. Cel mai adesea se utilizează submultiplul acestuia, mililitrul egal cu 10^{-3} litri.

Vasele de măsurat volume se împart în două categorii:

a) Vase pentru umplere, care măsoară volumul conţinut în ele. Din această categorie fac parte baloanele (flacoanele) cotate. Dacă se scoate soluţia din vas, volumul scos este mai mic decît volumul indicat de vas, deoarece o parte din soluţie rămîne pe pereţii acestuia.

b) Vase pentru golire, care măsoară volumul de soluţie scos din ele. Din această categorie fac parte biuretele, pipetele, cilindrii gradaţi. Volumul de soluţie conţinut în astfel

de vase este mai mare decît cel indicat şi anume cu cantitatea de soluţie care rămîne pe pereţii vaselor după scoaterea soluţiei.

Biureta (fig.9) reprezintă vasul principal de măsurat volume de soluţie şi constă dintr-un tub de sticlă gradat, avînd la partea de jos un sistem de închidere, format dintr-un tub de cauciuc cu o mărgea de sticlă în interior (dispozitiv care prin strîngere în apropierea mărgelei permite scurgerea soluţiei), dintr-un tub de cauciuc cu o clemă sau dintr-un robinet de sticlă.

Vîrful de sticlă al biuretei este efilat pentru ca picăturile de soluţie să fie cît mai mici. Capacitatea unei biurete obişnuite este de 25 sau 50 ml. Tubul biuretei este gradat în mililitri şi zecimi de mililitru (sutimile de mililitru se apreciază după poziţia nivelului soluţiei între două semne care limitează o zecime de mililitru).

Există biurete cu capacitate de 1-5 ml numite semimicrobiurete, utilizate pentru titrări cu asemenea volume de soluţie.

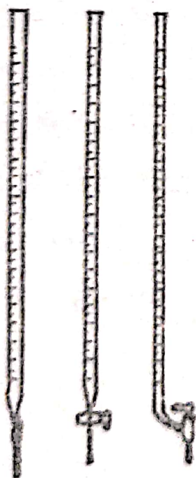


Fig.9



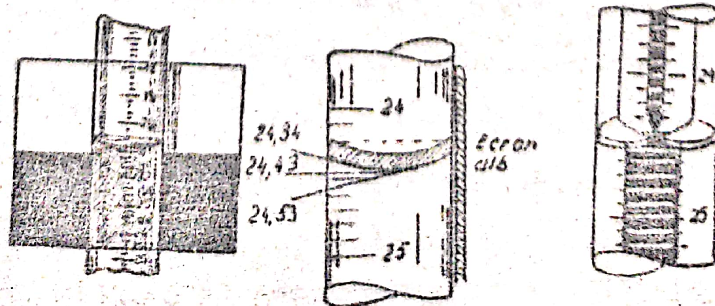
Fig.10

Tubul semimicrobiuretei, divizat în zecimi şi sutimi de mililitru, comunică la partea inferioară cu un tub de sticlă cu robinet, terminat la partea superioară, deasupra nivelului biuretei, cu o pîlnie (fig.10). Acest dispozitiv permite umplerea biuretei.

Volumul de soluţie folosit la titrare se determină prin schimbarea nivelului său în biuretă. Măsurarea unui volum de soluţie se reduce deci la două citiri ale nivelului soluţiei, una înainte de a începe titrarea, cealaltă după ce s-a făcut titrarea. De aceea, citirea nivelului soluţiei trebuie să se facă cît mai exact posibil (pînă la sutimi de mililitru pentru biurete). In biuretă, suprafaţa soluţiei nu este plană ci are forma de menisc concav. De obicei se citeşte gradaţia de pe biuretă corespunzătoare vîrfului meniscului, pentru lichidele incolore sau de culoare deschisă, sau gradaţia corespunzătoare marginii de sus a meniscului pentru lichidele intens colorate, prin care vîrful meniscului nu se poate observa. In ultimul caz citirea este simplu de efectuat şi cu erori foarte mici. In cazul lichidelor incolore sau de culoare deschisă, partea vizibilă a meniscului depinde de condiţiile de iluminare care se pot schimba în funcţie de nivelul soluţiei din biuretă. Pentru citirea corectă a nivelului soluţiei se recomandă ca în spatele biuretei să se aşeze o bucată de carton sau de hîrtie mai groasă, înnegrită pe jumătate, cu jumătatea înnegrită în jos, astfel ca meniscul să se găsească pe partea albă. Dacă se apropie marginea părţii înnegrite de vîrful meniscului, pînă la distanţa de 1-2 mm, fenomenele de reflexie pe suprafaţa meniscului sînt înlăturate, vîrful meniscului se vede foarte clar şi citirea nivelului se face corect (fig.11).

Fig.11

12 - 13



Unele biurete au pe partea opusă gradațiilor, o dungă colorată (roșie, albastră sau neagră) pe fond alb. Datorită fenomenelor de reflexie, în dreptul meniscului dunga se vede ca două triunghiuri care se unesc într-un vîrf comun. Se citește diviziunea corespunzătoare vîrfului comun (fig.12). Citirea gradației de pe biuretă trebuie făcută astfel, încît ochiul observatorului să se găsească pe orizontala care trece prin vîrful meniscului (fig.13). Dacă ochiul este deasupra acestei orizontale, se face o eroare în minus, în caz contrar se face o eroare în plus (erori de paralaxă).

Pentru a se evita erorile de paralaxă, unele biurete au gradațiile circulare sau semicirculare.

Citirea corectă se obține cînd partea din față a gradației se suprapune cu partea din spate.

Inainte de folosirea biuretelor, se verifică eficacitatea sistemului de închidere, în special la biuretele cu robinet. Pentru aceasta, biureta se fixează în stativ și se umple cu apă. Se deschide sistemul de închidere pînă cînd aerul rămas între acesta și vîrful biuretei se elimină, apoi biureta se închide. Dacă robinetul biuretei nu funcționează foarte ușor sau dacă biureta curge pe la vîrf sau pe lîngă robinet, sistemul de închidere trebuie verificat și pus la punct. In cazul biuretelor cu robinet, acesta trebuie uns cu o unsoare specială pentru biurete, după ce în prealabil, atît robinetul cît și manșonul său, au fost curățite și șterse cu o cîrpă uscată. Stratul de unsoare trebuie să fie destul de subțire pentru ca excesul de unsoare să nu astupe orificiile biuretei, înfundînd-o. Apoi robinetul se introduce în manșonul său și se rotește de cîteva ori, în dreapta și în stînga, apăsîndu-l ușor în manșon. La o biuretă bine unsă, corpul robinetului,

după montarea la biuretă, este perfect transparent. După ungere, robinetul nu se mai scoate de la biuretă decît cînd o nouă ungere este necesară.

Biuretă trebuie să fie perfect curată. Dacă este extrem de murdară, în special dacă are pe pereţii interiori substanţe grase (de la unsoare pentru robinete, de exemplu) biureta se spală cu o soluţie degresantă, cum e amestecul sulfocromic, soluţia de săpun, soluţia alcalină de $KMnO_4$ etc. Asemenea soluţie se introduce în biuretă pînă la umplerea completă a ei şi se lasă cîteva minute pînă la cîteva ore, în funcţie de cantitatea de substanţe grase de pe pereţii biuretei. Se goleşte apoi biureta, prinzînd soluţia de spălare în acelaşi vas din care s-a luat, deoarece soluţia se poate folosi de mai multe ori. Se spală biureta umplînd-o de mai multe ori cu apă de la robinet, apoi se clăteşte de cîteva ori cu cîte puţină apă distilată. La o biuretă bine spălată, apa se scurge pe pereţi fără a forma picături. Inainte de măsurare, biureta se clăteşte de cîteva ori cu soluţia ce trebuie măsurată, pentru ca aceasta să nu se diluieze cu apa rămasă în biuretă.

Se umple acum biureta cu soluţie de măsurat, pînă cînd nivelul soluţiei depăşeşte cu cîţiva centimetri gradaţia superioară a biuretei (notată cu cifra 0). Se deschide robinetul biuretei astfel ca aerul dintre robinet şi vîrful biuretei să fie eliminat şi ca vîrful meniscului să ajungă tangent la diviziunea zero (se aduce biureta la zero).

Picătura eventual rămasă pe vîrful biuretei se îndepărtează prin atingerea vîrfului biuretei de peretele paharului în care s-a scurs restul soluţiei.

Scurgerea soluţiei din biuretele cu capacitate de 25 sau 50 ml, se face lăsînd să picure soluţia din ele cu o viteză de 3-4 picături pe secundă pentru a înlătura erorile mari

datorită aderenței soluției de măsurat la pereții biuretei. In unele cazuri, este necesar ca viteza de scurgere din biuretă a soluției de măsurat să fie mai mare. In asemenea cazuri, se deschide robinetul încît soluția să curgă liber pînă cînd nivelul ei ajunge la gradația corespunzătoare volumului ce trebuie măsurat, se închide robinetul, se așteaptă 30 secunde (în acest timp nivelul soluției se ridică datorită soluției care se scurge de pe pereții biuretei) apoi se continuă scurgerea în picături pînă la volumul dorit. Măsurarea după acest ultim procedeu poate fi afectată de erori foarte mari în plus, dacă biureta nu este perfect curățită și soluția rămîne pe pereții ei sub formă de picături, care nu se mai scurg chiar după 30 secunde de așteptare.

Pentru a se evita dificultățile legate de umplerea și aducerea la zero a biuretei, s-au construit biurete automate (fig.14), prevăzute cu rezervor în care se introduce soluția, trecerea acesteia în biuretă făcîndu-se fie datorită diferenței de nivel, fie cu un dispozitiv care creează în rezervor o suprapresiune ce urcă soluția în biuretă. După terminarea umplerii, nivelul soluției ajunge automat la diviziunea zero (0).

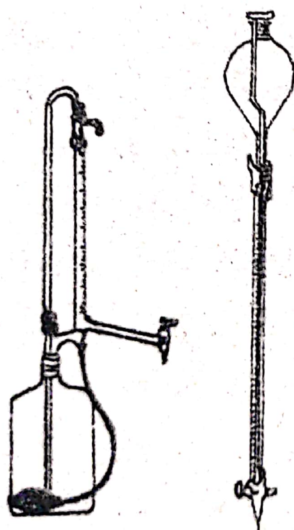


Fig.14

Toate operațiile de spălare, clătire, umplere a biuretei se fac cu biureta montată pe stativ. Apa de la robinet și apa distilată se toarnă în biuretă cu ajutorul unor pahare spălate

corespunzător, şi nu direct de la robinet sau din pisetă, în biuretă. De asemenea, soluţiile degresante sau soluţiile de măsurat se toarnă în biuretă cînd aceasta este fixată pe stativ. Numai pentru ungerea biuretei, aceasta se demontează de pe stativ, se aşează pe masă şi se procedează la ungerea ei cum s-a arătat mai sus. Lichidele care au servit pentru spălare şi clătire, afară de soluţiile degresante, se scurg într-un pahar aşezat sub vîrful de scurgere al biuretei şi nu direct în chiuvetă, aşezînd stativul cu biureta pe marginea chiuvetei.

Se recomandă ca toate titrările să se înceapă de la gradaţia 0 (zero) a biuretei şi să se efectueze cu o cantitate de soluţie mai mică decît capacitatea biuretei. Umplerea biuretei a doua oară pentru continuarea unei titrări, duce la creşterea erorilor titrării, deoarece în acest caz volumul soluţiei se apreciază prin patru citiri ale nivelului, în loc de două. Volumul minim de soluţie care se poate folosi la o titrare sau care se poate măsura cu o biuretă depinde de capacitatea biuretei, de precizia determinării şi de precizia de citire a nivelului soluţiei. In general se recomandă ca, folosind o biuretă de 50 ml sau 25 ml, să nu se măsoare mai puţin de 20 ml, pentru ca, la o precizie de citire de 0,02 ml, eroarea să nu depăşească 0,1%.

Spălarea semimicrobiuretei cu soluţie degresantă se face astfel: se închid ambele robinete, se toarnă soluţia în pîlnia biuretei pînă la umplerea acesteia, se deschide robinetul pîlniei astfel ca soluţia să umple biureta, se închide acest robinet, se deschide robinetul biuretei ca soluţia să ajungă pînă la vîrful biuretei, se închide acest robinet, se umple din nou biureta cu soluţie degresantă manevrînd corespunzător robinetul pîlniei şi se lasă biureta astfel umplută un timp suficient pentru curăţire. Apoi, deschizînd complet robinetul biure-

tei şi convenabil pe cel al pîlniei soluţia de spălare,se aduce în vasul din care a fost luată. Biureta se spală apoi cu apă de la robinet astfel: robinetele biuretei fiind închise, se toarnă puţină apă de la robinet astfel ca apa să spele suprafaţa interioară a pîlniei. Se evacuează această apă, se repetă operaţia de clătire a pîlniei şi evacuare a apei. Apoi pîlnia se umple cu apă de la robinet se deschide robinetul pîlniei pînă ce apa umple biureta. Se închide acest robinet. Se evacuează apa din biuretă. Se repetă spălarea biuretei de încă 3-4 ori. Deschizînd convenabil ambele robinete, restul de apă se evacuează complet. Spălarea de 3-4 ori cu apă distilată se face în acelaşi mod. Apoi, înainte de măsurare, biureta se clăteşte de două ori cu soluţia de măsurat, procedînd ca mai sus, după care, deschizînd robinetul pîlniei se umple biureta pînă cînd vîrful meniscului ajunge tangent la diviziunea <u>0</u> (zero). Cantitatea de soluţie rămasă pe vîrful biuretei se îndepărtează atingînd vîrful biuretei de paharul în care s-au colectat soluţiile de clătire. Viteza de scurgere a soluţiei din semimicrobiurete în timpul măsurătorilor sau al titrărilor trebuie să fie de 1 picătură la 3-4 secunde.

<u>Baloanele</u> (flacoanele) <u>cotate</u> sînt vase de forma arătată în fig.15 avînd pe gît un semn circular care indică pînă unde trebuie umplute pentru ca soluţia din ele să aibă volumul înscris pe balonul respectiv.

Există baloane cotate şi pentru umplere şi pentru golire. Ele au pe gît două semne, cel inferior folosindu-se cînd balonul serveşte pentru umplere, iar cel superior, cînd balonul serveşte ca vas de golire.

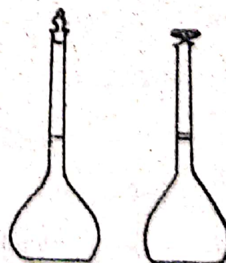


Fig.15

Baloanele cotate se curăţă spălîndu-se cu soluţii degresante, apă de la robinet şi apă distilată. In cazul cînd curăţirea nu se poate face cu metode chimice, se poate încerca curăţirea cu bucăţele de hîrtie de filtru şi puţină apă, după care se spală cu apă de la robinet şi se clăteşte cu apă distilată.

Balonul cotat se foloseşte pentru pregătirea soluţiilor de analizat sau a soluţiilor unor reactivi, cîntărind substanţa respectivă cu precizie de cel puţin 0,1%, aducînd-o apoi cantitativ în balonul cotat (de obicei cu ajutorul unei pîlnii),solvînd-o şi completînd conţinutul flaconului cotat pînă aproape la semn. Dacă în timpul dizolvării are loc o degajare sau absorbţie de căldură, se completează pînă aproape de semn după ce soluţia a ajuns la temperatura camerei. Dacă după aducerea aproape de semn, deasupra semnului se găsesc picături de apă, acestea se iau cu o hîrtie de filtru înfăşurată sul. Apoi se aduce soluţia la semn (meniscul soluţiei tangent la semn),turnînd apa cu o pipetă astfel încît să nu se mai ude gîtul. Se astupă balonul cu dopul său şi,răsturnîndu-l de cîteva ori, se omogenizează soluţia.

Pipetele (fig.16) sînt vase pentru golire şi sînt de două feluri: pipete fără gradaţii intermediare, cu care se poate măsura numai volumul indicat pe ele, şi pipete cu gradaţii intermediare cu care se pot măsura şi volume mai mici decît cele înscrise. Pipetele fără gradaţii intermediare pot avea un singur semn pe partea mai subţire de sus, şi atunci pentru măsurare se goleşte pipeta pînă jos, sau pot avea două semne,cel de-al doilea fiind trasat pe partea subţire de jos, şi atunci pentru măsurare se goleşte pipeta numai pînă la cel de-al doilea semn.

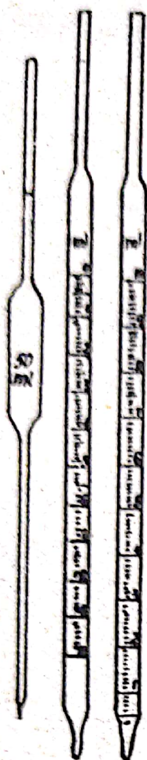


Fig.16

Pipetele cu gradaţii intermediare pot avea gradaţii pînă jos şi, pentru măsurarea volumului maxim, ele se golesc pînă jos, sau gradaţiile se termină mai sus de vîrful pipetei şi pentru măsurarea volumului maxim se golesc pînă la ultima gradaţie.

Inainte de folosire, pipetele se spală, dacă este necesar, cu o soluţie degresantă. Pentru aceasta, se adaptează la capătul de sus al pipetei un tub de cauciuc cu clemă, se cufundă vîrful pipetei suficient de adînc în soluţie şi se aspiră cu gura, cu atenţie,aerul din pipetă. După ce pipeta s-a umplut, se închide clema şi se lasă soluţia în pipetă de la cîteva minute la cîteva ore, după cantitatea de impurităţi ce trebuie îndepărtată. După aceea se goleşte soluţia în vasul din care s-a scos, se spală pipeta în exterior,se introduce vîrful pipetei în apă de la robinet, pusă într-un pahar, se umple pipeta cu apă, se evacuează apa la chiuvetă şi se repetă această spălare de 3-4 ori. Se şterge pipeta cu o cîrpă uscată sau cu o hîrtie de filtru, apoi se clăteşte de 3-4 ori cu apă distilată pusă într-un pahar aşa cum s-a procedat mai înainte la spălarea cu apă de la robinet. La scurgerea apei dintr-o pipetă curată, pe pereţii acesteia nu trebuie să se formeze picături.

Inainte de măsurare pipetele se clătesc cu soluţia ce trebuie măsurată. Pentru aceasta, pipeta se şterge la partea exterioară cu o cîrpă uscată sau cu hîrtie de filtru, pentru

ca apa de pe pipetă să nu se scurgă în soluţia de măsurat şi s-o dilueze. Apoi se introduce pipeta cu vîrful suficient de adînc în soluţie, se aspiră cu gura aerul din pipetă pînă cînd soluţia ajunge aproximativ la jumătatea înălţimii pipetei, se astupă orificiul superior repede, cu degetul arătător, şi se întoarce astfel pipeta, rotind-o în jurul axei sale, încît soluţia să ajungă pînă deasupra semnului sau diviziunii dinspre orificiul superior, dar nu chiar pînă la acesta. Apoi se îndreaptă pipeta cu vîrful în jos, se scurge soluţia din ea la chiuvetă şi se repetă clătirea cu soluţie de măsurat. Pentru măsurare, pipeta astfel spălată şi clătită se introduce cu vîrful în soluţia de măsurat şi aspirînd aerul cu gura, se umple pipeta pînă deasupra diviziunii de sus. Se astupă repede orificiul superior cu degetul arătător, se şterge pipeta la exterior cu hîrtie de filtru şi se lasă apoi soluţia să se scurgă din pipetă, slăbind puţin degetul arătător, pînă cînd meniscul soluţiei ajunge tangent la semn sau la diviziunea superioară (ochiul observatorului trebuie să se găsească pe aceiaşi orizontală cu diviziunea la care trebuie adus meniscul). Se atinge vîrful pipetei de peretele interior al vasului cu soluţia de măsurat pentru a desprinde picătura care uneori rămîne suspendată la vîrful pipetei.

Se aduce apoi pipeta cu vîrful lipit de peretele interior al paharului în care trebuie adusă soluţia măsurată şi deschizînd cu atenţie orificiul superior, se lasă să se scurgă soluţia în pahar pînă la diviziunea corespunzătoare volumului ce trebuie măsurat (pentru pipete gradate), pînă la diviziunea inferioară (pentru pipete cu două semne) sau pînă jos (pentru pipete cu un singur semn sau cu gradaţii pînă jos).

Scurgerea soluţiei se face astfel, încît nivelul să se

deplaseze cu un cm în 2-3 secunde. Dacă se lasă lichidul să se scurgă liber, după golire trebuie să se aştepte 20-30 secunde după care se verifică nivelul soluţiei aducîndu-l la diviziunea corespunzătoare şi, trăgînd încet vîrful de-a lungul peretelui, se îndepărtează pipeta. La fel se procedează şi pentru măsurarea cu pipetele care se golesc pînă jos.

Cantitatea de soluţie rămasă la vîrful pipetei, reţinută prin capilaritate, nu se scutură şi nu se elimină prin suflare sau prin încălzirea părţii mai largi a pipetei cu mîna. La unele pipete diametrul orificiului inferior este astfel, încît soluţia din pipetă să se scurgă liber în cel puţin 30 secunde şi nu mai mult de un minut.

Este interzis să se măsoare cu pipeta soluţii corozive (acizi concentraţi, soluţii concentrate de baze), soluţii de substanţe toxice sau din care se degajă vapori sau gaze toxice (soluţii de NH_3, I_2 etc.) deoarece se pot produce accidente grave.

1.2. Erorile de măsurare a volumelor

Eroarea de picurare se datoreşte faptului că, în general, este necesar un mic exces de reactiv pentru a se produce schimbarea care indică punctul de echivalenţă. Dar cum în apropiere de momentul echivalenţei reactivul se introduce picătură cu picătură, e foarte probabil ca ultima picătură să rămînă aproape toată în exces. Dacă de exemplu, pentru observarea punctului de echivalenţă este necesar să se introducă 0,01 ml soluţie de reactiv, iar ultima picătură care se introduce are 0,03 ml, înseamnă că 0,02 ml soluţie de reactiv rămîn în exces şi constituie eroarea de picurare, în valoare absolută. Raportată la un volum de soluţie de reactiv de 20 ml folosit la titrare, eroarea de picurare din exemplul dat este de 0,1%.

Pentru a avea erori de picurare cît mai mici este necesar

să se folosească la titrare volume mai mari de reactiv şi biurete care la scurgere formează picături cît mai mici. De asemenea se poate micşora eroarea de picurare dacă spre sfîrşitul titrării se introduc în soluţie nu picături întregi ci fracţiuni de picătură, lăsînd ca la vîrful biuretei să se scurgă o cantitate mică de soluţie şi luînd această cantitate pe peretele vasului de titrare, cît mai jos în interior, sau aducînd-o în soluţie cu ajutorul unei baghete.

Eroarea de scurgere se datoreşte aderenţei soluţiei din biuretă la pereţii interiori ai acesteia. La soluţiile apoase diluate cantitatea de soluţie care rămîne pe pereţii biuretei la scurgerea soluţiei, depinde de suprafaţa pe care o umezeşte soluţia şi de viteza de scurgere.

Cu cît suprafaţa interioară a unei biurete este mai mică cu atît eroarea de scurgere devine mai mică. Dar suprafaţa interioară mică, pentru un volum dat o au biuretele cu diametru mare. La acestea însă, distanţa între diviziuni este mai mică şi se măreşte mult eroarea de apreciere a nivelului soluţiei, deci se măreşte eroarea de măsurare a volumului.

Prin urmare folosirea biuretelor cu diametru mare nu micşorează eroarea totală a determinării, deoarece micşorarea erorii de scurgere este compensată de creşterea erorii de măsurare a volumului de soluţie.

Eroarea de scurgere poate fi mult micşorată prin mărirea duratei de scurgere. De aceea, titrarea se conduce cu încetul şi aproximativ în acelaşi ritm ca şi la etalonarea biuretei sau ca şi la stabilirea titrului soluţiei cu care se lucrează. In general, eroarea de scurgere este foarte mică, dacă soluţia se scurge din biuretă cu viteza de 3-4 picături pe secundă la biuretele de 50 ml şi cu 2-3 picături pe secundă la biuretele de 25 ml.

Eroarea de citire la măsurarea volumelor depinde de distanța dintre două semnè consecutive de pe biuretă care marchează unitatea cea mai mică în care este gradată biureta. De obicei biuretele de 50 ml sînt gradate în zecimi de mililitru, iar cele de 25 ml, în jumătăți de zecimi de mililitru. Dacă volumul folosit se citește cu precizia de 0,1 ml, pentru volumul maxim de 50 ml se face o eroare de citire de 0,2%. Această eroare crește și mai mult dacă se folosesc volume mai mici. Pentru a micșora eroarea de citire a volumului sub 0,1% este necesar să se aprecieze și sutimile de mililitru. Folosind o lupă, se poate face citirea pe o biuretă de 50 ml la care o zecime de mililitru ocupă aproximativ 1 mm, cu o precizie de 0,02 ml. Avînd în vedere că un volum se apreciază prin două citiri (una înainte și una după titrare) eroarea maximă de citire pentru un volum de 40 ml va fi de 0,1%.

Eroarea de citire va fi cu atît mai mică, cu cît lungimea unei diviziuni mici de pe biuretă va fi mai mare (ceea ce permite să se citească nivelul soluției cu precizia de sutimi de mililitru) și cu cît volumul măsurat va fi mai mare.

Eroarea de temperatură, apare datorită faptului că vasele pentru măsurarea volumelor (biurete, pipete, baloane cotate) sînt gradate la 20°C și de obicei se folosesc la temperatura camerei care în general e diferită de cea de gradare. Totuși, dacă temperatura la care se lucrează este de 20° ± 3°C eroarea de temperatură la care se lucrează este sub 0,1%. In cazul diferențelor de temperatură mai mari, este necesar să se facă corecțiile corespunzătoare (pentru amănunte vezi: C.Liteanu "Chimie analitică cantitativă. Volumetria", Ed.Didactică și Pedagogică București, 1964, pp.33-36).

1.3. Verificarea vaselor de măsurat volume.

Deoarece volumele măsurate cu vase gradate nu corespund

exact totdeauna volumelor indicate, vasele de măsurat volume trebuie verificate. Pentru aceasta, vasul se umple cu apă la semn şi se cîntăreşte fie volumul de apă la umplere, fie la golire. Capacitatea vasului se poate calcula, dacă se cunoaşte masa apei şi densitatea ei la temperatura de verificare.

Pentru verificări foarte exacte trebuie să se ţină seama de dilatarea vaselor şi să se facă corecţiile pentru cîntărirea în aer.

Verificarea baloanelor cotate. Dacă se notează cu V_{20} capacitatea înscrisă pe balon, cei V_{20} ml de apă vor cîntări în vid la temperatura de 20°C: $V_{20} \cdot d$ g, unde d este densitatea apei la 20°C.

Deoarece cîntărirea se face în aer, din masa în vid a volumului de apă V_{20} la 20°C trebuie să se scadă masa aerului dislocuit de volumul V_{20} de apă şi să se adune masa aerului dislocuit de greutăţile corespunzătoare. Intrucît la 20°C şi 760 mm col. Hg, 1000 ml aer cîntăresc 1,205 g, V_{20} ml aer vor cîntări: $\frac{V_{20} \cdot 1,205}{1000}$ g.

Masa apei în aer va fi:

$$V_{20} \cdot d - \frac{V_{20} \cdot 1,205}{1000} = V_{20} \left(d - \frac{1,205}{1000} \right) \text{ ml}$$

Greutăţile cu densitatea s care echilibrează masa apei vor dislocui un volum de aer de:

$$\frac{V_{20}}{s} \left(d - \frac{1,205}{1000} \right) \text{ ml}$$

în greutate de:

$$\frac{V_{20}}{s} \left(d - \frac{1,205}{1000} \right) \cdot \frac{1,205}{1000} \text{ g}$$

Masa apei în aer, făcînd şi corecţia de pierdere în greutate a greutăţilor folosite, va fi:

$$p_{20}=V_{20}(d-\frac{1,205}{1000})+\frac{V_{20}}{s}(d-\frac{1,205}{1000})\cdot\frac{1,205}{1000}=V_{20}(d-\frac{1,205}{1000})(1+\frac{1,205}{s.1000})g$$

Această relație este valabilă dacă verificarea se face la 20°C. Dacă verificarea se face la o altă temperatură, trebuie ținut cont de coeficientul de dilatare cubică a sticlei care este de aproximativ $2,7.10^{-5}$ grd^{-1}. Deci volumul unui vas la o altă temperatură decît 20°C va fi:

$$V_t = V_{20} \cdot [1 + 2,7 \cdot 10^{-5} (t - 20)]$$

și masa apei în grame la temperatura t°, care la 20°C va ocupa volumul V_{20} ml este dată de relația:

$$p=V_{20}\left[1+2,7.10^{-5}(t-20)\right] (d-\frac{1,207}{1000}) (1 + \frac{1,205}{s.1000}) g$$

In relația aceasta, factorul $1 + \frac{1,205}{s.1000}$ pentru cazul greutăților de alamă cu s = 8,5 este egal sensibil cu 1 (diferența este mai mică decît 0,015%) și deci se poate neglija.

Factorul $1 + 2,7.10^{-5}$ (t-20), pentru temperaturi între 15-25°C este de asemeni sensibil egal cu 1 (diferența este mai mică decît 0,014%) și deci se poate neglija.

Cu suficient de bună precizie deci, în limitele de mai sus, se poate folosi relația simplificată:

$$p = V_{20} (d - \frac{1,205}{1000}) g.$$

Pentru verificare balonul se curăță, se usucă, se cîntărește. Se lasă apoi lîngă vasul cu apă pentru egalarea temperaturii, apoi se umple cu apă distilată pînă la semn și se cîntărește. Dacă masa apei va fi egală cu p g, capacitatea înscrisă pe balon este corectă; dacă va fi egală cu p_1 g, astfel încît $p_1 > p$, capacitatea balonului este mai mare decît cea înscrisă cu $\frac{p_1 - p}{d}$ ml, iar dacă va fi egală cu p_2 g, astfel încît $p_2 < p$, capacitatea balonului este mai mică decît

cea înscrisă cu $\frac{p - p_2}{d}$ ml.

Pentru calcule foarte precise ar trebui să se țină seama și de presiunea atmosferică, precum și de diferența între temperatura apei și a aerului înconjurător. Cînd se lucrează la o altă presiune decît 760 mm col. Hg iar temperatura apei diferă de cea a aerului cu $1^{\circ}C$, eroarea este de ordinul 2.10^{-3}% și deci se poate neglija.

Dacă se verifică de exemplu un balon de 500 ml, la temperatura de $15^{\circ}C$, iar densitatea greutăților este 8, se obține:

$$p=500\left[1+2,7.10^{-5}(15-20)\quad(0,999126-\frac{1,205}{1000})\right](1+\frac{1,205}{s.1000})=498,968\ g$$

iar cu relația simplificată:

$$p = 500\ (0,999126 - \frac{1,205}{1000}) = 498,961\ g$$

cu o eroare de - 0,0014%.

Se recomandă să se facă patru verificări pentru a se calcula volumul mediu al flaconului.

<u>Verificarea pipetelor</u>. Se face un calcul asemănător cu cel de la verificarea baloanelor cotate, apoi se umple pipeta cu apă distilată pînă la semn și se golește într-o fiolă de cîntărire, cîntărită în prealabil, respectîndu-se regulile de măsurare cu pipeta. Se cîntărește apoi fiola cu apa din pipetă. Se fac 3-4 determinări și media rezultatelor se compară cu valoarea rezultată din calcul, ca și în cazul verificării baloanelor cotate.

<u>Verificarea biuretelor</u>. Pentru o biuretă de 50 ml, de exemplu, se calculează în prealabil greutatea apei corespunzătoare la 5,10...50 ml, după relația de la verificarea baloanelor cotate. Apoi se umple biureta cu apă pînă la diviziunea zero și se lasă să se scurgă apa pînă la diviziunea 5 ml, într-o fiolă de cîntărire, cîntărită în prealabil, respectînd

regulile de măsurare a volumelor cu biureta. Apoi se cîntărește fiola cu apă și prin diferență se află masa apei din intervalul 0-5 ml. Se fac cel puțin 2 determinări.

Operația se repetă pentru intervalul 0-10, 0-15 etc., pînă la 0-50. Diferențele față de masele calculate se exprimă în ml $\frac{\Delta p}{d}$ și se reprezintă grafic, trecîndu-le pe ordonată iar pe abscisă se notează volumul corespunzător citit pe biuretă (fig.17).

Pentru biurete de capacitate mai mică se vor lua, corespunzător, intervale mai mici (0-2 ml sau 0-1 ml sau 0-0,5 ml)

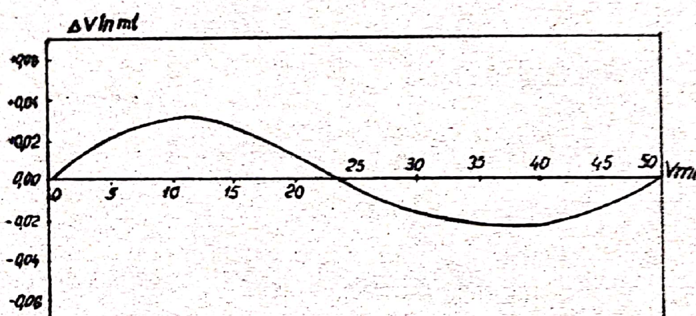


Fig.17

1.4. <u>Exprimarea concentrațiilor soluțiilor</u>.

In analiza volumetrică, concentrația unei soluții reprezintă raportul între o cantitate de substanță dizolvată și cantitatea de soluție corespunzătoare. Ambele cantități putînd fi exprimate în diferite unități, există diferite moduri de exprimare a concentrației. Dintre acestea, în analiza volumetrică se folosesc de obicei următoarele:

- <u>titrul</u>, care exprimă cantitatea de substanță în grame conținută într-un mililitru de soluție;

- <u>concentrația molară</u> (molaritatea) care exprimă cantitatea de substanță în moli conținută într-un litru de soluție;

- concentrația normală (normalitatea, concentrația vala-ră) care exprimă cantitatea de substanță în echivalenți-gram (vali) conținută într-un litru de soluție;

- concentrația procentuală, care exprimă cantitatea de substanță în grame conținută în 100 g soluție.

Titrul se notează cu "T" și reprezintă cantitatea de substanță exprimată în grame, care se găsește într-un mililitru de soluție. Acesta este așa numitul titru în raport cu reactivul folosit. Astfel pentru o soluție care într-un litru conține 4,172 g NaOH:

$$T = \frac{4,172}{1000} = 0,004172$$

Este cel mai clar mod de exprimare a concentrației unei soluții, în special pentru începători, dar este greoi de folosit pentru calculele ulterioare, mai ales atunci cînd se execută în serie determinări de același fel.

In astfel de cazuri este mai convenabil să se exprime concentrația, nu în grame de reactiv dintr-un mililitru de soluție, ci în grame de substanță care reacționează cu reactivul dintr-un mililitru de soluție. Este așa numitul titru în raport cu substanța de determinat.

Astfel, dacă soluția de NaOH din exemplul precedent s-ar folosi pentru analiza curentă a acidului acetic, este mai avantajos să se cunoască cantitatea de CH_3COOH cu care reacționează NaOH conținut într-un mililitru din soluția de reactiv. Titrul soluției de NaOH de mai sus, exprimat în CH_3COOH este 0,006258, deoarece această cantitate de CH_3COOH în grame reacționează cu 0,004172 g NaOH. Intrucît nu există un sistem unic de notare a titrului în raport cu substanța de determinat, se poate scrie pe eticheta de pe sticla cu soluția de NaOH, luată ca exemplu:

Soluţie de NaOH

1 ml corespunde la 0,006258 g CH_3COOH

In acelaşi scop se poate folosi notaţia pentru titru (T) cu doi indici: unul în dreapta jos, indicînd substanţa dizolvată, şi altul în dreapta sus, indicînd substanţa faţă de care este calculat titrul:

$$T_{NaOH}^{CH_3COOH} = 0,006258$$

care se citeşte "titrul soluţiei de NaOH exprimat în CH_3COOH este 0,006258".

In literatură se mai recomandă şi notaţia cu un singur indice jos în dreapta. Pentru exemplu de mai sus, pe eticheta sticlei cu soluţia de NaOH se notează:

Soluţie de NaOH

$$T_{CH_3COOH} = 0,006258$$

Titrul în raport cu substanţa de determinat se mai numeşte şi <u>titru raţional</u>.

<u>Molaritatea</u> exprimă numărul de moli (molecule-gram) dintr-un litru de soluţie. Ea se notează cu litera "m" sau "M" scrisă după numărul de moli dintr-un litru de soluţie. Dacă o soluţie conţine într-un litru un mol de substanţă, soluţia se numeşte "<u>molară</u>" şi concentraţia ei se notează 1m sau 1M. Soluţia de NaOH luată în exemplul precedent conţine într-un litru 0,1043 moli de NaOH. Este deci o soluţie 0,1043 M de NaOH (se citeşte "soluţie 0,1043 molară de NaOH").

Folosirea concentraţiei molare oferă avantajul că se poate trece uşor de la cantitatea de reactiv folosită, la cantitatea de substanţă de determinat. Pentru exemplul precedent, din reacţia între NaOH şi CH_3COOH se constată că un mol de NaOH reacţionează cu un mol de CH_3COOH. Deci fiecare mililitru

de soluţie 0,1043 M de NaOH va reacţiona cu 0,1043 moli de CH_3COOH. Dacă soluţia de NaOH s-ar folosi pentru analiza acidului sulfuric, un mol de NaOH reacţionează cu 1/2 moli de H_2SO_4, deci fiecare mililitru de soluţie 0,1043 M de NaOH va reacţiona cu $\frac{0,1043}{2}$ moli de H_2SO_4.

Dacă soluţiile a două substanţe capabile să reacţioneze între ele au aceiaşi molaritate, între volumele corespunzătoare care se folosesc la o titrare există un raport de numere întregi şi mici, egal cu raportul coeficienţilor respectivi din ecuaţia reacţiei care are loc între cele două substanţe. Raportul este egal cu 1 în cazul soluţiilor de NaOH şi CH_3COOH de aceiaşi molaritate, este egal cu 2 în cazul soluţiilor de NaOH şi H_2SO_4 de aceiaşi molaritate etc.

Normalitatea unei soluţii indică numărul de echivalenţi-gram (vali) de substanţă dintr-un litru de soluţie. Ea se notează cu litera "n" sau "N" scrisă după numărul de echivalenţi-gram dintr-un litru de soluţie. Dacă o soluţie conţine într-un litru un echivalent-gram de substanţă, soluţia se numeşte normală şi concentraţia ei se notează 1n sau 1N. Soluţia de NaOH din exemplele precedente conţine 0,1043 echivalenţi-gram de NaOH într-un litru. Este deci o soluţie 0,1043 N de NaOH (se citeşte "soluţie 0,1043 normală de NaOH").

Intrucît substanţele reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor chimici, cu alte cuvinte un număr de echivalenţi gram din orice substanţă reacţionează întotdeauna cu acelaşi număr de echivalenţi-gram din orice altă substanţă, rezultă că folosirea concentraţiei normale (normalitatea) este foarte avantajoasă, deoarece calculînd numărul de echivalenţi-gram de reactiv folosiţi la o titrare, acelaşi va fi şi numărul de echivalenţi-gram de substanţă de determinat

titrată. Astfel, un mililitru de soluție 0,1043 N de NaOH va reacționa tot cu 0,1043 echivalenți-gram de CH_3COOH, H_2SO_4 etc. Dacă soluțiile a două substanțe capabile să reacționeze între ele au aceiași normalitate, la titrare ele se consumă în volume egale, iar dacă nu au aceiași normalitate, volumele care se consumă la titrare sînt invers proporționale cu normalitățile respective, ceea ce rezultă din egalitatea între numărul de echivalenți-gram din fiecare substanță consumată în reacție. Notînd normalitățile celor două soluții cu N_1 și N_2, iar volumele corespunzătoare, consumate la o titrare cu V_1 și V_2 (în ml) numărul de echivalenți-gram din prima substanță este $\frac{N_1 \cdot V_1}{1000}$, iar pentru a doua substanță $\frac{N_2 \cdot V_2}{1000}$.

Aceste cantități fiind egale, se ajunge la relația:

$$N_1 \cdot V_1 = N_2 \cdot V_2$$

Dacă normalitățile sînt egale, rezultă că:

$$V_1 = V_2$$

Avînd în vedere cele arătate mai sus, apare evident avantajul folosirii concentrației exprimată prin normalitate, pentru calculele ulterioare care devin mult mai simple.

In locul normalității, se poate folosi o mărime derivată din aceasta, așa-numitul "factor de normalitate". Acesta este un număr ce indică de cîte ori este mai mare concentrația unei soluții date, față de concentrația unei soluții de o normalitate convenabil aleasă. De obicei se alege o normalitate care se exprimă printr-o putere întreagă, pozitivă sau negativă, a lui 10, cea mai apropiată de normalitatea exactă a soluției considerate (1, 10^{-1} sau 10^{-2}). Deci:

$$F = \frac{N_{reală}}{N_{aleasă}} = \frac{T_{real}}{T_{ales}}$$

Astfel, pentru soluția 0,1043 N de NaOH din exemplele precedente se alege ca normalitate de referință 0,1 și atunci factorul de normalitate al acestei soluții este:

$$F = \frac{0,1043}{0,1} = 1,043$$

Pe sticla cu această soluție se va scrie: soluție aprox. 0,1 N de NaOH, F = 1,043.

Din relațiile de mai sus se vede ușor că, dacă se cunoaște normalitatea de referință și factorul de normalitate, produsul lor este normalitatea reală a soluției. In mod analog, făcînd produsul între factorul de normalitate și titrul unei soluții de normalitate aleasă se obține titrul real al soluției respective.

Folosirea factorului de normalitate este la fel de avantajoasă pentru calculele analizelor volumetrice ca și folosirea normalității.

1.5. Prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută.

Pentru prepararea soluțiilor de concentrație cunoscută se poate proceda în general după trei metode:

1. Se cîntărește exact o anumită cantitate din substanța respectivă, se dizolvă în flacon cotat, se diluează la semn cu apă și se omogenizează. In cazul în care dizolvarea este însoțită de absorbție sau de degajare de căldură, după dizolvare trebuie să se lase soluția să ajungă la temperatura camerei și apoi să se aducă la semn.

Pentru ca, prin această metodă, concentrația să fie exact cunoscută este necesar ca substanța folosită să îndeplinească următoarele condiții:

- să fie suficient de pură și anume cu un conținut de impurități sub 0,1%,

- să fie stabilă în condițiile de lucru, adică să nu se oxideze, să nu se carbonateze, să nu abscarbă apă sau să nu piardă din eventuala apă de cristalizare,

- să fie suficient de stabilă în soluție, adică să nu reacționeze cu CO_2, cu O_2 dizolvat şi nici cu dizolvantul folosit.

Substanțele care îndeplinesc aceste condiții se numesc substanțe etalon sau substanțe titrimetrice.

2. Dacă trebuie preparată o soluție a unei substanțe care nu îndeplinește condițiile pentru a fi o substanță etalon, este evident că după preparare, concentrația acestei soluții este cunoscută numai aproximativ, deoarece fie că substanța dizolvată conține o cantitate mare și necunoscută precis de impurități, fie că o parte din această substanță a suferit transformări în timpul cîntăririi sau dizolvării. In asemenea cazuri, substanța se cîntărește cu aproximație, la o balanță tehnică, de mai mică precizie, iar dizolvarea se face într-o sticlă de capacitate convenabilă diluînd de asemenea aproximativ la volumul ce trebuie obținut.

Dacă substanța este o soluție mai concentrată, dar a cărei concentrație se cunoaște numai aproximativ, este mai avantajos să se măsoare un volum din această soluție, folosind un cilindru gradat, astfel ca prin diluare convenabilă într-o sticlă de capacitate potrivită să se obțină o soluție cu concentrația apropiată de cea dorită.

Pentru a cunoaște exact concentrația soluției preparate este necesar ca această soluție să fie titrată folosind o substanță etalon.

In acest scop se poate cîntări pentru fiecare titrare cîte o anumită cantitate din substanța etalon cuprinsă, de

exemplu, între 0,15 şi 0,20 g care se dizolvă în 50-100 ml apă distilată (dacă e cazul, proaspăt fiartă şi răcită) şi se titrează cu soluţia a cărei concentraţie trebuie determinată.

Cu cît se cîntăreşte mai multă substanţă etalon, eroarea de cîntărire este mai mică şi, fiindcă volumul de soluţie folosită la titrare creşte odată cu cantitatea de substanţă etalon cîntărită, scade de asemenea şi eroarea de citire a volumului de soluţie, deci eroarea de titrare. Totuşi, trebuie să se cîntărească din substanţa etalon numai atîta, încît la titrare să nu se folosească mai multă soluţie decît se poate măsura odată cu biureta (50 sau 25 ml). In unele cazuri pentru a folosi un astfel de volum de soluţie ar trebui să se cîntărească mai puţin de 0,1 g substanţă etalon, ceea ce ar introduce o eroare mare de cîntărire. Alteori, titrarea nu se poate executa decît cu soluţia substanţei etalon din biuretă. In astfel de cazuri, se prepară o soluţie de concentraţie cunoscută din substanţa etalon, cum s-a arătat la metoda precedentă, astfel ca soluţia obţinută să aibă o concentraţie apropiată de a soluţiei ce trebuie titrată.

Apoi, după caz, fie se măsoară cu o pipetă sau biuretă un volum convenabil din soluţia etalon care se titrează cu soluţia a cărei concentraţie trebuie determinată, fie soluţia etalon se introduce într-o biuretă şi se titrează cu ea un volum exact măsurat din soluţia a cărei concentraţie trebuie determinată.

Este recomandabil ca titrările cu soluţii obţinute prin această metodă să se efectueze în aceleaşi condiţii în care s-a stabilit concentraţia lor cu substanţa etalon.

3. Dacă există o soluţie de concentraţie exact cunoscută, dar mai mare decît cea necesară, din această soluţie se măsoară exact un astfel de volum, într-un flacon cotat, încît prin di-

luarea la semn să se obţină o soluţie de concentraţia dorită. Pentru măsurarea soluţiei concentrate se foloseşte o biuretă sau o pipetă de capacitate potrivită.

<u>Prepararea soluţiilor din substanţa de analizat.</u>

Deoarece rezultatul analizei trebuie să fie cît mai exact, este necesar ca să se cunoască foarte exact cantitatea de substanţă de analizat luată pentru o titrare. In acest scop, se poate proceda în două moduri:

1. Pentru fiecare titrare se cîntăreşte foarte exact, la balanţa analitică, cîte o cantitate convenabilă din substanţa de analizat, care apoi se aduce cantitativ într-un vas de titrare, se dizolvă, se diluează convenabil şi se titrează. Metoda este laborioasă, întrucît trebuie efectuate atîtea cîntăriri, cîte titrări se execută, dar are avantajul că rezultatul greşit al unei cîntăriri se poate descoperi uşor prin compararea rezultatului titrării cu celelalte rezultate obţinute. Nu întotdeauna metoda este însă posibilă.

2. Se prepară o singură soluţie din substanţa de analizat, cîntărind proba la balanţa analitică, dizolvînd-o, completînd-o la marcă într-un flacon cotat. Din soluţia astfel obţinută, după ce a fost bine omogenizată, se măsoară cu o biuretă sau cu o pipetă cîte un volum convenabil într-un vas de titrare, se diluează şi se titrează.

Metoda este mai expeditivă deoarece pentru mai multe titrări se face o singură cîntărire. Are dezavantajul că, dacă s-a greşit la cîntărirea probei, rezultatele toate sînt greşite. De aceea trebuie să se acorde cea mai mare atenţie cîntăririi probei.

In cazul cînd substanţa de analizat este o soluţie, este mai convenabil să se măsoare din ea cîte un volum, cu biureta

sau pipeta, pentru fiecare titrare. Dacă este prea concentrată şi deci volumul de măsurat este prea mic, pentru titrare se prepară o soluţie mai diluată, fie cîntărind, fie măsurînd cu o pipetă sau biuretă, foarte exact, o cantitate convenabilă, aducînd-o într-un flacon cotat şi diluînd-o la marcă. Din această soluţie se iau apoi probele pentru titrare.

1.6. Calcule în analiza volumetrică

La baza calculelor analizei volumetrice stă legea echivalenţilor, care stabileşte că substanţele reacţionează între ele în cantităţi proporţionale cu echivalenţii lor chimici. Dacă a g din substanţa A cu echivalentul chimic E_A reacţionează cu b g din altă substanţă B cu echivalentul E_B, se poate scrie:

$$\frac{a}{E_A} = \frac{b}{E_B}$$

Cele două rapoarte ale proporţiei arată de cîte ori se cuprinde echivalentul chimic respectiv în cantitatea în grame de substanţă, cu alte cuvinte fiecare raport indică numărul de echivalenţi-gram.

Cum cele două rapoarte sînt egale, rezultă că un echivalent-gram dintr-o substanţă reacţionează totdeauna cu un echivalent-gram din orice altă substanţă sau că un număr de echivalenţi-gram dintr-o substanţă reacţionează întotdeauna cu acelaşi număr de echivalenţi-gram din orice altă substanţă.

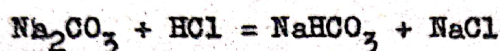
In reacţiile de neutralizare, echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanţă exprimată în grame, care reacţionează cu un ion-gram de hidrogen sau un un ion-gram de hidroxil, iar în reacţiile de oxido-reducere echivalentul-gram reprezintă cantitatea de substanţă în grame, care reacţionează cu un electron-gram.

Pentru alte reacţii se defineşte echivalentul-gram ca

fiind cantitatea de substanţă în grame, care reacţionează cu o cantitate de substanţă tot în grame ce corespunde unui ion-gram de hidrogen sau de oxidril, sau unui electron-gram.

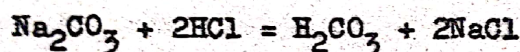
Pentru calculul echivalentului-gram trebuie să se ţină seama neapărat de reacţia chimică la care participă substanţa respectivă.

Astfel în reacţia:



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

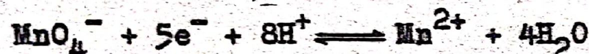
echivalentul-gram al Na_2CO_3 este egal cu molecula-gram deoarece reacţionează cu un singur ion de hidrogen. Dar în reacţia:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$$

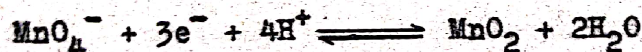
echivalentul-gram al Na_2CO_3 este egal cu jumătate din molecula-gram, deoarece reacţionează cu doi ioni de hidrogen.

In mediu acid, $KMnO_4$ reacţionează astfel:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

şi deci echivalentul-gram al $KMnO_4$ este egal cu a cincea parte din molecula-gram, deoarece reacţionează cu cinci electroni. Dar în mediu neutru are loc reacţia:



$$MnO_4^- + 3e^- + 4H^+ \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O$$

şi deci echivalentul-gram al $KMnO_4$ este egal cu a treia parte din molecula-gram.

Calcularea greşită a echivalentului-gram poate duce la rezultate afectate de erori foarte mari. Astfel dacă se calculează în mod mecanic echivalentul-gram al H_3PO_4 ca fiind a treia parte din molecula-gram, dar neutralizarea cu NaOH se face numai pînă la NaH_2PO_3, eroarea va fi de -67% (rezultatul va fi de trei ori mai mic).

Din relaţia dată mai înainte se trage concluzia că numărul de echivalenţi-gram dintr-o substanţă se poate calcula

împărţind cantitatea de substanţă exprimată în grame, prin echivalentul-gram respectiv.

Cunoscînd cantitatea de substanţă în echivalenţi-gram se poate calcula cantitatea de substanţă în grame înmulţind numărul de echivalenţi-gram cu echivalentul-gram al substanţei respective.

Alte calcule se bazează pe mărimi proporţionale sau invers-proporţionale.

Calcule în legătură cu prepararea şi titrarea soluţiilor

Calculul cantităţii de substanţă pentru prepararea soluţiilor. Cantitatea de substanţă necesară pentru prepararea unei soluţii este proporţională cu concentraţia pe care trebuie să o aibă soluţia şi cu volumul ce trebuie obţinut. Dacă se dă titrul soluţiei T şi volumul V (în mililitri), cantitatea necesară de substanţă în grame este dată de produsul T.V. Astfel, dacă trebuie să se prepare un litru de soluţie de NaOH cu titrul 0,04 g/ml, sînt necesare 0,04.1000 = 40 g NaOH.

Dacă concentraţia este dată prin normalitatea soluţiei ce trebuie obţinută (N vali/l), cantitatea de substanţă necesară este dată de relaţia $\frac{N}{1000} \cdot V.E$, în care E este echivalentul gram al substanţei respective. Dacă trebuie să se prepare 500 ml soluţie 0,1 N de $K_2Cr_2O_7$, cantitatea necesară va fi $\frac{0,1}{1000} \cdot 500 \cdot 49,033 = 2,4518$ g $K_2Cr_2O_7$.

Dacă se dă factorul soluţiei, cantitatea de substanţă este dată de relaţia $F.T_e.V$. Astfel, pentru a obţine 500 ml soluţie aprox. 0, 1 N de $K_2Cr_2O_7$ cu factorul de normalitate egal cu 1, se calculează întîi titrul soluţiei exact 0,1 N de $K_2Cr_2O_7$ egal cu 0,0049035, apoi cu relaţia dată se obţine 1.0,004904.500 = = 2,4518 g $K_2Cr_2O_7$.

In cazul cînd substanţa este o soluţie mai concentrată

din care prin diluare trebuie să se obţină un anumit volum de soluţie de concentraţie dată, se calculează cantitatea de substanţă ca mai sus, apoi se calculează volumul de soluţie care conţine cantitatea de substanţă calculată ţinînd cont de proporţionalitatea care există între cantităţile de substanţă dizolvată şi volumele respective.

Astfel pentru a prepara 250 ml soluţie 0,5 N de H_2SO_4, pornind de la o soluţie cu 1800 g H_2SO_4/litru, cantitatea de H_2SO_4 necesară va fi: $\frac{0,5}{1000} \cdot 250 \cdot 49,04 = 6,13$ g H_2SO_4, iar volumul de soluţie concentrată care conţine această cantitate va fi: $6,13 \cdot \frac{1000}{1800} = 3,4$ ml. Se vor dilua deci 3,4 ml soluţie concentrată la volumul de 250 ml şi se va obţine o soluţie 0,5N.

In mod analog se calculează volumul de soluţie necesar pentru a obţine soluţii mai diluate de HCl, HNO_3, NH_3, CH_3COOH, KOH etc., precum şi în cazul cînd există soluţii mai concentrate, cu concentraţia exact cunoscută, din care trebuie să se prepare soluţii mai diluate de asemenea de concentraţie exact cunoscută. In acest ultim caz volumul de soluţie mai concentrată se măsoară precis într-un flacon cotat cu o pipetă gradată sau cu o biuretă de capacitate potrivită, apoi se diluează la semn şi se omogenizează. Astfel, dacă dintr-o soluţie 1,1456 N de NaOH trebuie să se obţină 500 ml soluţie exact 0,1 N trebuie să se măsoare din soluţia mai concentrată un volum care să conţină $\frac{0,1}{1000} \cdot 500$ echivalenţi-gram. Acest volum va fi:

$\frac{0,1}{1000} \cdot 500 \cdot \frac{1000}{1,1456} = 43,47$ ml. Se vor măsura deci 43,47 ml, cu o biuretă de 50 ml, într-un balon cotat de 500 ml, apoi se va dilua soluţia la semn şi se va omogeniza.

Este evident că, dacă substanţa din care trebuie preparată o soluţie nu este o substanţă titrimetrică sau este o so-

luție cu o concentrație cunoscută numai aproximativ, cîntărirea cantității calculate de substanță se va face la o balanță de mai mică precizie (balanță tehnică de laborator) respectiv volumul calculat se va măsura cu un cilindru gradat, iar diluarea nu se va face exact, într-un flacon cotat, ci într-o sticlă pînă la aproximativ volumul ce trebuie obținut. Pentru determinarea concentrației exacte a soluției astfel preparată, ea se titrează cu o substanță titrimetrică sau cu soluția unei substanțe netitrimetrice dar cu concentrație exact cunoscută, determinată prin titrarea cu o substanță titrimetrică.

1.7. <u>Calculul cantității de reactiv necesar pentru titrare</u>.

In macroanaliza volumetrică, cantitatea de substanță titrimetrică ce trebuie cîntărită pentru o titrare, trebuie să fie astfel încît să reacționeze cu substanța din 25-40 ml soluție de titrat, deci este funcție de concentrația soluției de titrat și de volumul din aceasta care dorim să se folosească pentru o titrare.

Pentru a calcula cantitatea de reactiv pentru o titrare, se calculează cantitatea de substanță (eventual în echivalenți-gram) din volumul ce trebuie folosit la titrare, considerînd că concentrația soluției este exact cea care trebuia obținută. Apoi prin calcul stoechiometric se obține cantitatea de reactiv necesară.

De exemplu: dacă trebuie titrată o soluție aprox. 0,1 N de NaOH, astfel ca la titrare să se folosească 30 ml soluție și dacă substanța titrimetrică este $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ (acid oxalic cristalizat) cantitatea de NaOH titrată exprimată în echivalenți-gram va fi: $\frac{0,1}{1000} \cdot 30$ vali. Din acidul oxalic se consumă la titrare același număr de echivalenți-gram. Masa echivalentă a $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ fiind 63,034, cantitatea de acid oxalic

cristalizat ce trebuie cîntărit pentru o titrare va fi

$$\frac{0,1}{1000} \cdot 30 \cdot 63,034 = 0,1891 \text{ g}.$$

Deoarece, pe de o parte, soluția de titrat nu are exact concentrația dorită și pe de altă parte, nu este necesar să se folosească la titrare un volum anumit de soluție, nu se cîntărește fix cantitatea de substanță titrimetrică rezultată din calcule, ci o cantitate apropiată de aceasta, însă cîntărirea se face precis (± 0,1 mg) și în calculele ulterioare se introduce cantitatea cîntărită în realitate, nu cea rezultată din calcul.

Avînd în vedere faptul că pentru determinarea concentrației unei soluții trebuie să se facă 3-4 titrări și să se ia media rezultatelor, este mai comod să se prepare din substanța titrimetrică un volum mai mare de soluție, din care apoi să se ia pentru fiecare titrare volume convenabile, decît să se facă pentru fiecare titrare cîte o cîntărire. De obicei soluția de substanță titrimetrică se prepară aproximativ de aceiași normalitate ca și soluția de titrat. Cantitatea de substanță titrimetrică ce trebuie cîntărită în astfel de cazuri, se calculează ținînd seama de volumul ce trebuie preparat și de concentrația ce trebuie să o aibă soluția, așa cum s-a arătat mai înainte. Astfel de exemplu, pentru titrarea unei soluții aproximativ 0,1 N de NaOH, trebuie să se facă patru titrări cu cîte aproximativ 25 ml soluție de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$. Volumul ce se va prepara este de 250 ml, avînd în vedere faptul că pentru titrare se consumă 100 ml, că mai este necesar un volum oarecare pentru clătirea pipetei sau biuretei cu care această soluție se va măsura, și că oricum trebuie să mai rămînă o cantitate din soluția preparată în biuretă și în balonul cotat. Concentrația soluției de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ apropiată de cea a solu-

ției de NaOH, va fi de 0,1 vali/l. Atunci cantitatea de $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ce trebuie cîntărită va fi: $\frac{0,1}{1000} \cdot 250 \cdot 63,034 =$ $= 15,7585$ g.

Se cîntărește exact o cantitate apropiată de aceasta, se aduce în flacon cotat de 250 ml, se dizolvă, se diluează la semn și se omogenizează.

In unele cazuri, soluția din substanța titrimetrică trebuie să fie mai concentrată (uneori mai diluată) decît soluția care se titrează. Astfel la titrarea amperometrică soluția de substanță titrimetrică trebuie să fie de aproximativ 10 ori mai concentrată decît soluția care se titrează. In alte cazuri soluția substanței titrimetrice se măsoară cu o pipetă de 10 sau 25 ml, iar substanța de titrat se măsoară cu o biuretă de 50 ml, deci din aceasta trebuie să se consume de exemplu 40 ml. Soluția de substanță titrimetrică trebuie să fie de 4 ori, respectiv de 1,6 ori mai concentrată decît soluția care se titrează deoarece $\frac{40}{10} = 4$ și respectiv $\frac{40}{25} = 1,6$. Stiind aceasta, se calculează concentrația pe care trebuie să o aibă soluția de reactiv, apoi cantitatea de substanță titrimetrică se calculează ca mai sus, ținînd cont și de volumul necesar în noile condiții.

1.8. <u>Calculul concentrației soluțiilor</u>.

In cazul în care pentru fiecare titrare se cîntărește cîte o cantitate de substanță titrimetrică, raportul între cantitatea cîntărită și echivalentul-gram al substanței respective reprezintă numărul de echivalenți-gram de substanță titrimetrică, dar și de substanță titrată. Impărțind rezultatul la volumul în ml de soluție de titrat folosită, se obține concentrația în echivalenți-gram/ml. Dacă această concentrație se înmulțește cu 1000 se obține normalitatea soluției, iar dacă se înmulțește

cu echivalentul-gram al substanţei titrate se obţine titrul soluţiei. Notînd cu a cantitatea de substanţă titrimetrică cîntărită pentru titrare, cu E_e, echivalentul-gram al ei, cu n volumul de soluţie de titrat folosit şi cu E_a echivalentul-gram al substanţei titrate:

$$N = \frac{a \cdot 1000}{E_e \cdot n} \text{ vali/l} \quad \text{şi}$$

$$T = \frac{a \cdot E_a}{E_e \cdot n} \text{ g/ml}$$

Dacă s-au cîntărit A grame substanţă titrimetrică din care s-au preparat V mililitri soluţie şi dacă din această soluţie s-au luat pentru o titrare m ml atunci cantitatea de substanţă titrimetrică pentru o titrare va fi: $\frac{A \cdot m}{V}$ g şi:

$$N = \frac{A \cdot m \cdot 1000}{V \cdot E_e \cdot n} \text{ vali/l} \quad \text{şi } T = \frac{A \cdot m \cdot E_a}{V \cdot E_e \cdot n} \text{ g/ml}$$

In mod analog se fac calculele pentru cazul cînd la titrare se foloseşte o soluţie titrată. Cantitatea de substanţă etalon va fi dată de produsul dintre titrul soluţiei titrate şi volumul în mililitri folosit. In cazul cînd se cunoaşte normalitatea soluţiei folosite şi volumul utilizat la o titrare normalitatea soluţiei care se titrează se calculează ţinînd seama că normalităţile sînt invers proporţionale cu volumele. Notînd cu N_e şi n_e normalitatea, respectiv volumul soluţiei titrate şi cu N_a şi n_a normalitatea şi volumul soluţiei de titrat: $N_e \cdot n_e = N_a \cdot n_a$ şi $N_a = \frac{N_e \cdot n_e}{n_a}$.

Titrul se poate calcula apoi cu relaţia: $T_a = \frac{N_a \cdot E_a}{1000}$

Aceasta se poate observa din compararea relaţiilor pentru titru şi normalitate date ceva mai înainte.

1.9. Calcule în legătură cu analiza substanţelor.

O cantitate exact cunoscută din substanţa de analizat se titrează cu o soluţie de concentraţie exact cunoscută a unui reactiv. Din volumul şi concentraţia soluţiei de reactiv, precum şi din cantitatea de substanţă de analizat titrată, se calculează conţinutul procentual de element, ion sau substanţă de dozat.

Calculul cantităţii de substanţă de analizat.

Dacă substanţa de analizat conţine relativ puţine impurităţi, ea se consideră pură şi cantitatea necesară se calculează astfel, încît să consume la titrare 25-40 ml din soluţia de reactiv. Astfel pentru analiza sulfatului feros cristalizat se consideră că substanţa este pură şi se calculează cantitatea necesară pentru a fi titrată cu, de exemplu, 40 ml soluţie 0,1 N de $KMnO_4$. In 40 ml soluţie 0,1 N de $KMnO_4$ sînt $\frac{0,1}{1000} \cdot 40$ echivalenţi-gram, care vor reacţiona cu acelaşi număr de echivalenţi-gram de $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ din substanţa de analizat.

Echivalentul-gram al $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ fiind 278,01, cantitatea de substanţă de analizat pentru o titrare va fi:

$$\frac{0,1}{1000} \cdot 40 \cdot 278,01 = 1,112 \text{ g.}$$

In cazul în care procentul de impurităţi este relativ mare (peste 25% de exemplu) cantitatea de substanţă de analizat se ia de $\frac{100}{P}$ ori mai mare decît cea calculată, în care P reprezintă conţinutul procentual de substanţă de dozat.

Dacă se ştie de exemplu că într-o substanţă se găseşte aproximativ 50% $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ şi acesta trebuie determinat exact, atunci cantitatea de substanţă luată pentru o titrare trebuie să fie de $\frac{100}{50} = 2$ ori mai mare decît cea calculată mai înainte, deci trebuie să se ia în lucru 2.1,112 = 2,224 g substanţă de analizat.

Pentru a se putea face mai multe titrări fără a cîntări substanţa de analizat de fiecare dată sau atunci cînd titrarea trebuie făcută cu soluţia de analizat în biuretă, se prepară o cantitate mai mare de soluţie, din care se măsoară pentru fiecare titrare volume convenabile. De obicei, soluţia substanţei de analizat se prepară aproximativ de aceiaşi normalitate cu soluţia de reactiv folosită, de exemplu 0,1 N.

Calculul cantităţii de substanţă de analizat, dacă conţinutul de impurităţi este suficient de mic (sub 25% de exemplu), se face ca şi în cazul preparării soluţiei de substanţă titrimetrică pentru mai multe titrări, expus mai înainte. In cazul în care conţinutul de impurităţi este relativ mai mare, cantitatea de substanţă de analizat se multiplică cu raportul $\frac{100}{P}$ în care P reprezintă conţinutul procentual aproximativ de substanţă de dozat. In mod analog se calculează cantitatea de substanţă de analizat în cazul analizei soluţiilor. Astfel dacă pentru analiza unei soluţii cu aproximativ 50% CH_3COOH, trebuie să se prepare 250 ml soluţie aproximativ 0,1 N în CH_3COOH, se calculează cantitatea de CH_3COOH necesară cu relaţia:

$\frac{0,1}{1000} \cdot 60 \cdot 250 = 1,5$ g. Cantitatea de soluţie necesară va fi: $1,5 \cdot \frac{100}{50} = 3$ g.

Se cîntăreşte exact o cantitate de substanţă apropiată de cea calculată, se aduce la flacon cotat, se diluează la semn şi se omogenizează. Dacă din soluţia preparată se ia un anumit volum, măsurat exact, acesta se va titra cu aproximativ acelaşi volum din soluţia de reactiv.

1.10. Calculul conţinutului procentual de substanţă de dozat.

Rezultatul analizei se exprimă în procente în cazul cînd substanţa de analizat se cîntăreşte.

In cazul analizei soluţiilor mai diluate, rezultatul se exprimă în grame sau miligrame de substanţă de dozat din 100 sau 1000 ml soluţie de analizat.

In cazul cînd o cantitate a g de substanţă de analizat se titrează cu n ml dintr-un reactiv cu titrul T sau cu normalitatea N se raţionează astfel:

Cantitatea de reactiv folosită la titrare, în grame este: n.T, iar în echivalenţi-gram $\frac{n.T}{E_r}$, în care E_r este echivalentul gram al reactivului. La titrare, din substanţa de dozat se consumă acelaşi număr de echivalenţi-gram. Dacă echivalentul-gram al substanţei de dozat este E_d atunci cantitatea în grame din aceasta este: $\frac{n.T.E_d}{E_r}$. Deoarece această cantitate se găseşte în a g substanţă de analizat, conţinutul procentual va fi:

$$\frac{n \cdot T \cdot E_d}{E_r \cdot a} \cdot 100.$$

Folosind normalitatea soluţiei de reactiv, numărul de echivalenţi-gram din acesta este $\frac{N.n}{1000}$. Mai departe raţionamentul se conduce ca mai sus şi se obţine relaţia $\frac{N.n.E_d}{1000.a}.100$ pentru conţinutul procentual.

Dacă din substanţa de analizat s-au cîntărit A g din care s-au preparat V ml soluţie, iar din aceasta s-au luat pentru o titrare m ml, cantitatea de substanţă de analizat pentru o titrare va fi $\frac{A.m}{V}$ g şi relaţiile de mai sus devin:

$$\% = \frac{n.T.E_d.V}{E_r.A.m} . 100 \quad \text{şi respectiv} \quad \frac{N.n.E_d.V}{1000.A.m} . 100$$

In cazul analizei soluţiilor, conţinutul de substanţă de dozat din 100 ml se calculează cu relaţiile:

$$\frac{n.T.E_d}{E_r.m} . 100 \quad \text{şi respectiv} \quad \frac{N.n.E_d}{1000.m} . 100$$

în care m reprezintă volumul în mililitri din soluţia de anali-

zat pentru o titrare.

1.11. Calculul rezultatelor analizei indirecte.

In analiza volumetrică indirectă, peste substanţa de analizat se adaugă un reactiv în exces, iar excesul de reactiv se titrează cu un alt reactiv. Volumul de soluţie din substanţa de analizat precum şi volumele celor două soluţii de reactiv trebuie măsurate foarte exact, iar concentraţiile soluţiilor respective trebuie exact cunoscute.

Substanţa de dozat va reacţiona cu o cantitate echivalentă din reactivul introdus. Excesul de reactiv va reacţiona cu o cantitate echivalentă din reactivul de titrare. Este evident deci că, dacă din cantitatea de reactiv introdusă, exprimată în echivalenţi-gram se scade cantitatea de reactiv exprimată în echivalenţi-gram, care a titrat excesul din primul reactiv, se obţine cantitatea de substanţă de dozat exprimată în echivalenţi-gram. De exemplu la dozarea indirectă a ionului Cl^- dintr-o substanţă de analizat, peste un volum exact măsurat din soluţia de analizat s-au introdus n_1 ml soluţie de $AgNO_3$ cu titrul T_1, iar excesul de $AgNO_3$ s-a titrat cu n_2 ml soluţie de NH_4SCN cu titrul T_2. Cantitatea de Cl^- dozată se calculează cu relaţia:

$$\frac{n_1 \cdot T_1}{E_{AgNO_3}} - \frac{n_2 \cdot T_2}{E_{NH_4SCN}}$$

Dacă se cunosc normalităţile celor două soluţii N_1 şi respectiv N_2 relaţia de mai sus devine:

$$\frac{n_1 \cdot N_1}{1000} - \frac{n_2 \cdot N_2}{1000}$$

Cunoscînd numărul de echivalenţi-gram de substanţă de dozat (ionul Cl^- în exemplul de mai sus) calculul se continuă cum s-a arătat mai înainte pentru conţinutul procentual de substanţă de dozat prin titrare directă. Cele două relaţii de calcul

finale pentru titrarea indirectă sînt:

$$\% = \left(\frac{n_1 \cdot T_1}{E_1} - \frac{n_2 \cdot T_2}{E_2} \right) \frac{E_d \cdot V}{A \cdot m} \cdot 100 \text{ și}$$

$$\% = \left(\frac{n_1 N_1}{1000} - \frac{n_2 \cdot N_2}{1000} \right) \cdot \frac{E_d \cdot V}{A \cdot m} \cdot 100$$

în care E_1 și E_2 sînt echivalenții-gram ai reactivului introdus în exces și respectiv reactivului de titrare, celelalte notații avînd aceleași semnificații ca mai înainte.

1.12. <u>Curbe de titrare</u>

In volumetria chimică, variația concentrației ionului care, sau cu care se titrează funcție de gradul de avansare a titrării, dă indicații prețioase asupra desfășurării titrării și permite să se tragă concluzii de ordin practic.

Deoarece intervalul de valori ale concentrației unui ion în timpul titrării este foarte larg (10^{-1} - 10^{-10} ioni g/l) s-a convenit să se folosească, în locul concentrației, logaritmul cu semn schimbat al acesteia, mărime care se notează cu simbolul p urmat de simbolul ionului sau formula substanței a cărei concentrație se ia în considerare. Astfel, logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionului de H^+ se notează pH, a ionului Ag^+ - pAg, a ionului Cl^- - pCl etc.

Reprezentarea grafică a variației logaritmului cu semn schimbat al concentrației funcție de gradul de avansare a titrării se numește <u>curbă de titrare</u>.

Forma curbei de titrare este aceeași pentru titrările bazate pe reacții de neutralizare, de precipitare sau cu formare de combinații complexe și este reprezentată în fig.18. Pe abscisă este trecut gradul de avansare a titrării, iar pe ordonată logaritmul cu semn schimbat al concentrației în soluția din vasul de titrare a ionului care se titrează (curbă

plină) sau a ionului cu care se face titrarea (curba punctată).

Curbe de titrare de aceeaşi formă se obţin şi în cazul volumetriei prin reacţii redox. In acest caz pe ordonată se trec valorile potenţialelor corespunzătoare diferitelor momente ale titrării. Se obţine o curbă ca cea plină la titrarea unui reducător cu un oxidant, sau ca cea punctată la titrarea unui oxidant cu un reducător.

Pe o curbă de titrare se observă că, în timpul titrării pînă aproape de momentul echivalenţei, valorile ordonatei variază relativ lent; în jurul punctului de echivalenţă se produce o variaţie bruscă (salt) a valorilor ordonatei; apoi valorile ordonatei variază din nou lent.

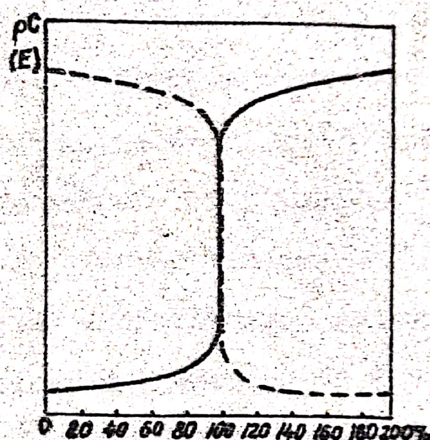


Fig.18

Cea mai importantă parte a curbei de titrare este aceea din jurul punctului de echivalenţă. Mărimea saltului în jurul punctului de echivalenţă dă indicaţii asupra posibilităţii de determinare exactă a punctului final al titrării (asupra preciziei titrării), asupra indicatorului ce trebuie folosit în acest scop etc.

In unele cazuri (de exemplu la titrarea acizilor polibazici etc.) forma curbei de titrare este mai complicată decît cea prezentată mai sus, prin aceea că pe curbă apar mai multe salturi, deoarece există mai multe puncte de echivalenţă.

Calculul valorilor ordonatei în funcţie de gradul de

avansare a titrării, pentru titrări bazate pe diferite tipuri de reacţii, va fi arătat la capitolele respective.

1.13. Cîntărirea. Balanţa analitică şi regulile de cîntărire.

In analiza gravimetrică, unde se lucrează cu cantităţi de substanţă de ordinul zecimilor de gram, care trebuie apreciate cu o precizie de aproximativ 0,1%, se folosesc pentru cîntărire balanţe analitice, cu încărcarea maximă de 200 g şi cu sensibilitatea de 0,1 mg, suficientă pentru lucrările curente de analiză chimică cantitativă.

Astăzi se cunosc diferite tipuri de balanţe analitice: cu oscilaţii libere, cu cutie de greutăţi separată sau cu sistem automat de punere a greutăţilor, - fără a deschide cutia balanţei, manevrîndu-se totul din exterior -cu cavaler sau cu vaitograf pentru aprecierea miligramelor şi a zecimilor de miligram. Se va descrie foarte sumar balanţa poloneză tip WA-21 cu încărcare maximă 200 g şi sensibilitate 0,2 mg. Balanţa propriu-zisă este montată într-o cutie de metal şi sticlă. Incărcarea balanţei cu greutăţi se face semiautomat, greutăţile de ordinul gramelor se găsesc într-o cutie de greutăţi separată, iar greutăţile subdiviziuni de gram (decigrame şi centigrame) se găsesc în cutia balanţei şi se pot manevra din exterior cu ajutorul a două butoane concentrice, montate jos, în partea dreaptă a cutiei balanţei. In dreptul butoanelor se găseşte un reper (o săgeată) notată mg. Ambele butoane au notate pe circumferinţă cifre. Primele două cifre din dreptul reperului citite în continuare, dau numărul de decigrame şi centigrame puse automat, pe platanul din dreapta (de fapt o tijă, fixată sus, pe suportul platanului din dreapta).

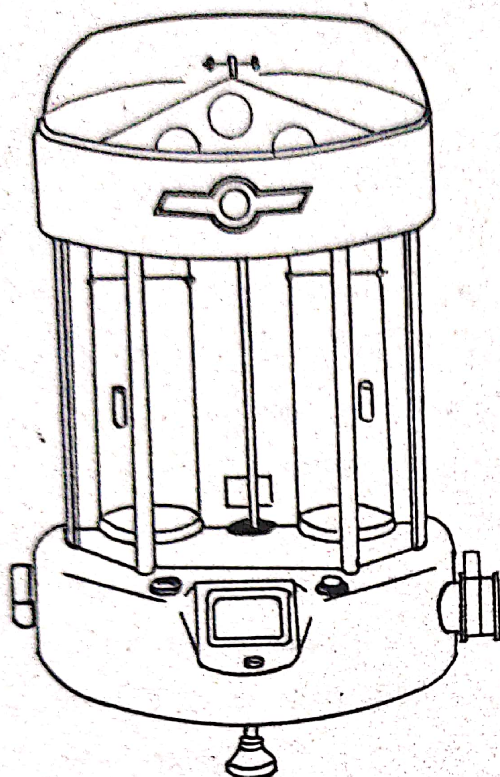


Fig.19

Pentru aprecierea miligramelor şi a zecimilor de miligram se foloseşte un vaitograf, al cărui ecran, prevăzut cu un reper, se găseşte jos, în partea din faţă a cutiei balanţei. Pe ecranul vaitografului, la deschiderea balanţei, se proiectează imaginea unei scale gradate, montată pe acul indicator al balanţei. Imaginea poate fi făcută foarte clară cu ajutorul unui buton aşezat deasupra ecranului, în dreapta.

Scala gradată, care nu se vede fiind în compartimentul de jos al cutiei balanţei, are o diviziune la mijloc, notată cu "O". Fiecare jumătate a scalei este împărţită în zece părţi egale notate cu cifre de la 1 la 10 începînd de la mijloc. Numerele de pe o jumătate de scală au semnul " + " iar cele de pe cealaltă jumătate au semnul " - ". Fiecare din cele douăzeci de părţi ale scalei este împărţită la rîndul ei în cinci părţi egale, nenumerotate. La deschiderea balanţei neîncărcată, pe ecran, în dreptul reperului, trebuie să se proiecteze diviziunea "O" de pe scala gradată (dacă această diviziune este puţin în dreapta sau în stînga reperului, se aduce reperul în dreptul diviziunii "O", rotind un buton care se găseşte imediat sub ecran). Balanţa este astfel reglată, încît dacă se aşează pe

platanul din stînga o greutate de 1 cg, pe ecran, în dreptul reperului, ajunge diviziunea notată cu +10; dacă se așează pe platanul din stînga o greutate de 5 mg, pe ecran, în dreptul reperului ajunge diviziunea +5. Prin urmare o deplasare a imaginii scalei de la o diviziune mare notată cu " + " la diviziunea următoare notată tot cu " + ", corespunde la o creștere a masei de pe platanul din stînga de 1 mg, iar o deplasare cu o diviziune mică, corespunde la o variație de masă de 0,2 mg. Deoarece distanța între două diviziuni mici este suficient de mare, se poate aprecia și 0,1 mg.

Cutia balanței are două uși laterale, din sticlă, care se pot deschide prin alunecare, împingîndu-le spre spatele balanței.

Jos, în dreapta și în stînga cutiei balanței, se găsesc două pîrghii fixate cu un capăt la un ax comun. Dacă se ridică oricare din pîrghii și se rotește spre spate pînă la refuz,balanța se aduce în stare de funcționare (se deschide balanța, se deblochează). Dacă se procedează invers, tot pînă la refuz, balanța se oprește (se închide, se blochează).

Poziția corectă de funcționare a balanței se observă cu ajutorul unei nivele cu bulă de aer.

Pentru lucrările de analiză gravimetrică se folosește în mod obișnuit cîntărirea simplă. Presupunînd că trebuie cîntărit un creuzet gol, la balanța descrisă mai sus sau la una similară, se procedează astfel:

Pe platanul din stînga al balanței se așează obiectul de cîntărit și se închide ușa respectivă. Pe platanul din dreapta se așează greutățile din cutia de greutăți, în ordine descrescătoare a valorii lor, pînă cînd platanul din dreapta al balanței este mai ușor decît platanul din stînga cu mai puțin de 1

gram (punînd o greutate de 1 g pe platanul din dreapta el devine mai greu decît platanul din stînga iar acul indicator se deplasează spre stînga). Se închide şi uşa din dreapta. Acum se roteşte butonul corespunzător decigramelor pînă cînd platanul din dreapta este mai uşor decît celălalt cu mai puţin decît 1 dg. Se roteşte apoi butonul corespunzător centigramelor pînă cînd platanul din dreapta este mai uşor decît celălalt cu mai puţin de 1 cg (pe ecran apar diviziuni cu semnul "+"). In acest moment cîntărirea este terminată. Se aşteaptă puţin ca imaginea scalei de pe ecran să rămînă fixă în raport cu reperul şi se notează masa obiectului scriind numărul de grame de pe platanul din dreapta, punînd virgulă şi scriind în continuare primele două cifre de pe butoanele decigramelor şi centigramelor, apoi de pe ecran cifra cu semnul "+" cea mai apropiată în stînga reperului, apoi cifra rezultată din înmulţirea cu doi a numărului de diviziuni mici întregi cuprinse între cifra citită şi reper la care se adaugă eventual "1", dacă reperul nu coincide cu o diviziune mică trasată ci se găseşte între două asemenea diviziuni,

Unele balanţe au intervalul între două diviziuni numerotate, împărţit în 10 părţi egale, fiecare corespunzînd la 0,1 mg. In acest caz, a patra zecimală a cîntăririi (numărul de zecimi de miligram) este dată de numărul de diviziuni mici dintre cea mai apropiată cifră notată "+" din stînga reperului şi reper.

Se poate considera terminată o cîntărire şi în cazul cînd pe ecranul vaitografului sînt diviziuni notate cu semnul " - ". In acest caz însă scrierea masei obiectului de cîntărit este puţin mai dificilă, de aceea se recomandă să se termine cîntărirea cînd pe ecranul vaitografului apar diviziuni notate cu

"+" (reperul se găsește în dreapta diviziunii "0").

Pentru acest tip de balanță se întrebuințează o cutie de greutăți care conține următoarele greutăți: 100; 50; 20; 2.10; 5; 2; 3.1 g. Ele sînt confecționate din alamă aurită, nichelată sau cromată. Intr-un compartiment separat al cutiei de greutăți se găsește penseta cu care se apucă greutățile.

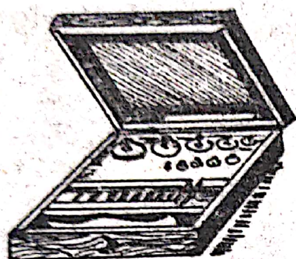


Fig.20

Balanța analitică este un instrument foarte delicat și de aceea trebuie manevrat cu multă atenție pentru ca să nu iasă din uz înainte de vreme. In continuare se dau cîteva reguli care trebuie neapărat respectate, pentru a nu scurta viața balanțelor analitice:

1. Balanța se menține în perfectă curățenie. Pentru a preveni depunerea de praf pe piesele balanței, cutia ei se închide imediat ce s-a terminat cîntărirea. Dacă în timpul cîntăririi, a căzut din substanța ce se cîntărește pe platanele balanței sau în cutia balanței, substanța căzută se îndepărtează imediat cu un penson moale sau cu o pană.

Nu se atinge cu mîna nici una din piesele din interiorul cutiei balanței. Dacă acest lucru este absolut necesar, mîinile trebuie să fie curate și uscate. Pe platanele balanței nu se pun obiecte murdare sau ude. Substanțele care pot degaja vapori corozivi nu se cîntăresc în vase deschise ci numai în vase perfect închise (fiole cu dop șlefuit, balonașe de sticlă cu tubul sudat etc.) pentru a preveni corodarea pieselor balanței.

2. Obiectele care se cîntăresc precum și greutățile se așează pe cît posibil în mijlocul platanelor pentru a evita oscilațiile acestora la deschiderea balanței. In nici un caz nu

se împing pentru a ajunge prin lunecare în alt loc decît cel în care au fost așezate pentru a nu produce roaderea prin frecare a stratului de metal protector de pe suprafața platanelor. In același scop, obiectele și greutățile nu se lasă să cadă pe platan nici chiar de la mică înălțime, ci se așează pe platan și numai după aceea se eliberează din cleşte, pensetă etc.

3. Manevrarea obiectelor, a greutăților, punerea de substanță, scoaterea obiectelor și a greutăților nu se face decît cu balanța închisă (blocată). In caz contrar se poate produce dereglarea balanței sau chiar deteriorarea ei.

4. Manevrarea pîrghiilor sau butoanelor, la blocarea (oprirea) sau deblocarea (deschiderea) balanței, se face cu o mișcare continuă și înceată, pentru a evita spargerea plăcilor și cuțitelor de agat sau uzarea lor prematură.

5. Manevrarea butoanelor pentru așezarea greutăților subdiviziuni de gram se face cu o mișcare continuă și înceată, pentru a evita uzarea rapidă a sistemului de încărcare automată, precum și a greutăților subdiviziuni de gram.

6. Balanța trebuie să stea oprită (închisă, blocată) în tot timpul cît nu se cîntărește, pentru a evita uzarea inutilă a ei.

Pentru ca durata unei cîntăriri să fie cît mai mică și rezultatul cît mai exact, este necesar să fie respectate cîteva reguli de cîntărire:

1. Inainte de a începe cîntărirea, se verifică cu ajutorul nivelei cu bulă de aer dacă balanța este în poziție corectă de funcționare. In caz contrar, poziția balanței trebuie corectată, manevrînd două din picioarele de sprijin ale cutiei balanței, prevăzute cu șurub.

Nu este indicat ca această operație să fie făcută de

către studenţi.

2. Se verifică poziţia de "0" a balanţei, deschizînd balanţa neîncărcată şi observînd dacă pe ecran în dreptul reperului, se găseşte diviziunea "0" a imaginii scalei gradate. Dacă reperul se află puţin în dreapta sau în stînga, se aduce reperul pe diviziunea zero, deplasînd corespunzător ecranul. Dacă prin deplasarea ecranului reperul nu se poate aduce pe diviziunea "0", balanţa trebuie reglată. Nu se recomandă ca această operaţie să fie făcută de studenţi.

3. Greutăţile se aşează pe platanul balanţei în ordinea descrescătoare a valorii lor, începînd cu acea greutate care se presupune că ar corespunde masei obiectului de cîntărit.

4. Cînd s-a ajuns să se adauge greutăţi submultiplii gramului, uşa din dreapta a balanţei se închide.

5. Inainte de a citi greutăţile corespunzătoare masei corpului, precum şi în timpul citirii, ambele uşi ale balanţei trebuie să fie închise.

6. Pentru ca să se poată aprecia şi zecimile de miligram, este necesar ca platanele balanţei să nu oscileze. Cînd aceasta se întîmplă, imaginea scalei pe ecran nu rămîne fixă ci oscilează şi ea faţă de reper, în ritmul oscilaţiilor platanului. Dacă la deblocarea balanţei platanele oscilează, se blochează balanţa din nou şi se repetă deblocarea şi blocarea balanţei pînă cînd oscilaţiile platanelor încetează.

7. Greutăţile din cutia de greutăţi se apucă numai cu penseta care se găseşte în aceeaşi cutie. In nici un caz nu se apucă cu mîna.

8. Greutăţile nu se aşează decît pe platanul balanţei sau în cutia de greutăţi, la locul lor. Este interzis să se pună greutăţile pe placa din interiorul cutiei de greutăţi, pe con-

sola balanţei, pe caiete,hîrtii etc. Dacă a căzut o greutate din pensetă, ea se apucă tot cu penseta, se şterge cu atenţie cu o cîrpă curată, uscată şi fără scame şi apoi se foloseşte.

9. Substanţele se cîntăresc numai pe sticlă de ceas sau în fiole de cîntărire cu capac şlefuit. Pe sticla de ceas se cîntăresc numai substanţele perfect stabile şi solubile în apă. După cîntărire, substanţa se aduce cantitativ în vasul în care se va prelucra. Pentru aceasta se aduce sticla de ceas cu substanţa deasupra vasului, se suflă în piseta îndreptată cu vîrful spre interiorul vasului, pînă cînd apa curge în şuviţă continuă şi, suflînd în continuare în pisetă, se aduce şuviţa de apă pe suprafaţa sticlei de ceas, spălînd toată suprafaţa acesteia pînă ce toată substanţa a fost adusă în vas. Se spală în acelaşi mod şi cealaltă faţă a sticlei de ceas, apoi se spală pereţii interiori ai vasului pentru a aduce în soluţie toată substanţa cîntărită.

Substanţele care pot pierde apă, substanţele volatile sau substanţele care pot absorbi apă sau gaze din atmosferă, dar care sînt solubile în apă, se cîntăresc în fiole închise cu dop şlefuit, cîntărind întîi fiola goală şi apoi fiola cu substanţă. După cîntărire, substanţa se dizolvă în fiolă, se aduce soluţia în vasul în care va fi prelucrată în continuare şi se spală apoi de mai multe ori fiola, introducînd apele de spălare în vasul cu soluţia substanţei.

Substanţele insolubile în apă se cîntăresc, fie direct în vasul în care se vor prelucra (creuzet, capsulă) fie se cîntăreşte o fiolă cu substanţa respectivă, se trece o cantitate convenabilă în vasul în care se va prelucra şi se cîntăreşte din nou fiola cu substanţa care a mai rămas în ea. Prin diferenţă se obţine greutatea probei luate pentru determinare.

10. Obiectele nu se cîntăresc decît după ce au aceeaşi temperatură cu balanţa. Se obţin rezultate greşite dacă se cîntăresc obiecte mai calde sau mai reci. Obiectele care înainte de cîntărire au fost încălzite, se lasă să se răcească în exicator, lîngă balanţă 20-30 minute. Tot lîngă balanţă se lasă şi cutia cu greutăţi.

11. Obiectele ce trebuie cîntărite nu se apucă cu mîna, ci cu cleştele de creuzete, cu penseta (nu cea din cutia de greutăţi) sau cu o foaie de hîrtie împăturită de 3-4 ori de-a lungul ei. Obiectele de sticlă, care se manevrează cu mîna în timpul folosirii lor (sticlele de ceas, tuburile de absorbţie, se şterg înainte de cîntărire cu o cîrpă curată, uscată şi fără scame. Nu se foloseşte mătasea sau pielea de căprioară deoarece obiectele de sticlă se electrizează şi se produc erori la cîntărire.

12. După terminarea cîntăririi se pun greutăţile la loc în cutia de greutăţi, se aduc butoanele subdiviziunilor de gram cu "0" în dreptul reperului şi se verifică din nou poziţia de "0" a balanţei. Dacă balanţa nu este la "0" cîntărirea trebuie repetată, după ce balanţa a fost adusă la "0".

13. Pentru aceeaşi lucrare, dacă e necesar să se execute mai multe cîntăriri, acestea se fac la aceeaşi balanţă şi cu aceeaşi cutie de greutăţi.

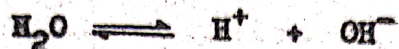
14. Cantitatea de substanţă pentru o determinare trebuie să fie astfel încît în urma analizei să rezulte 0,1-0,3 g precipitat cîntărit. Totuşi, se recomandă ca ea să nu fie mai mică de 0,1 g pentru a avea o eroare de cîntărire de cel mult 0,1%. Cunoscînd conţinutul aproximativ de element, ion sau substanţă ce trebuie dozată precum şi forma de cîntărire se poate calcula simplu, cantitatea de substanţă de analizat ce

trebuie luată în lucru.

IV.2. VOLUMETRIA PRIN REACȚII DE NEUTRALIZARE

2.1. Generalități.

Apa se disociază în foarte mică măsură după reacția:



$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

In apa pură, concentrațiile ionilor H^+ și OH^- sînt egale și anume 10^{-7} ioni g/l. Produsul concentrațiilor ionilor de H^+ și OH^- are o valoare constantă, se numește produsul ionic al apei și se notează cu P_{H_2O}. Există, deci relația:

$$P_{H_2O} = [H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-14} \text{ (la } 22^\circ C)$$

în care $[H^+]$ și $[OH^-]$ reprezintă concentrațiile în ioni g/l ale ionilor H^+ și OH^-. Dacă într-o soluție concentrația ionilor H^+ crește sau scade, concentrația ionilor OH^- trebuie să se modifice astfel încît produsul lor să rămînă constant și egal cu 10^{-14}.

Logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor H^+ se numește pH, iar logaritmul cu semn schimbat al concentrației ionilor de OH se numește pOH. Intre pH și pOH există relația:

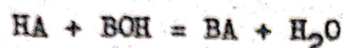
$$pH + pOH = 14$$

care provine din logaritmarea și schimbarea semnului la expresia produsului ionic al apei.

Soluțiile la care $[H^+] = [OH^-]$, respectiv pH = pOH = 7, sînt soluții neutre, cele la care $[H^+] > [OH^-]$, respectiv pH < 7, sînt soluții acide, iar cele la care $[H^+] < [OH^-]$, respectiv pH > 7, sînt soluții alcaline.

In soluții apoase, acizii sînt substanțele care prin disociere pun în libertate ioni H^+, iar bazele sînt substanțele care prin disociere pun în libertate ioni de OH^-.

Neutralizarea este reacţia dintre un acid şi o bază şi are loc cu formare de molecule de apă, puţin disociate:

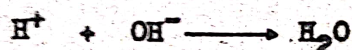


$$HA + BOH = BA + H_2O$$

Ca urmare a neutralizării are loc formarea unei sări.

In soluţie apoasă, majoritatea sărurilor sînt electroliţi tari, deci sînt practic total disociate. Fac excepţie halogenurile şi pseudohalogenurile mercurice (afară de fluorură), precum şi halogenurile de cadmiu, staniu şi de stibiu. De asemenea sînt electroliţi slabi $Fe(SCN)_3$, FeF_3 şi altele.

In timpul unei titrări prin reacţie de neutralizare are loc de fapt reacţia:



$$H^+ + OH^- \longrightarrow H_2O$$

astfel că în tot timpul titrării are loc o variaţie continuă a pH-ului soluţiei.

Pentru a putea opri titrarea în punctul de echivalenţă sau cît mai aproape de acesta, este necesar să se cunoască valoarea pH-ului în momentul echivalenţei şi să se folosească un indicator care să-şi schimbe culoarea la această valoare a pH-ului.

In cazul reacţiilor de neutralizare a acizilor tari cu baze tari sau invers, în momentul echivalenţei $[H^+] = [OH^-]$ şi pH = 7.

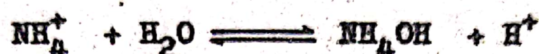
La titrarea acizilor slabi cu baze tari sau invers, sau la titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers, sărurile care se formează în momentul echivalenţei nu mai imprimă soluţiei caracter neutru, deoarece au loc fenomene de hidroliză ca urmare a cărora, soluţia are caracter alcalin în primul caz sau caracter acid în cel de al doilea caz. Astfel, la titrarea acidului acetic cu hidroxidul de sodiu, în momentul echivalenţei ionii CH_3COO^-, proveniţi prin disocierea acetatu-

lui de sodiu, reacţionează cu apa, după reacţia:



$$CH_3COO^- + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + OH^-$$

şi soluţia are caracter alcalin. In mod analog, ionii NH_4^+, proveniţi din disocierea clorurii de amoniu, la titrarea amoniacului cu acid clorhidric, reacţionează cu apa, după reacţia:



$$NH_4^+ + H_2O \rightleftharpoons NH_4OH + H^+$$

şi soluţia are caracter acid.

In asemenea cazuri, calculul concentraţiei ionilor H^+ în momentul echivalenţei se face cu relaţiile:

- pentru titrarea acizilor slabi cu baze tari sau invers:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot K_a}{C}} \qquad (1)$$

- pentru titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot C}{K_b}} \qquad (2)$$

în care $P_{H_2O} = 10^{-14}$, K_a şi K_b sînt constante de disociere ale acidului slab, respectiv bazei slabe, iar C este concentraţia sării formate, în momentul echivalenţei.

In unele cazuri, în volumetria prin reacţii de neutralizare, se titrează săruri ale acizilor slabi sau ale bazelor slabe pînă la acizi slabi liberi sau baze slabe libere. In asemenea cazuri concentraţia ionilor H^+ şi respectiv a celor OH^- în momentul echivalenţei se calculează cu relaţiile:

- la titrarea cu acizi tari a sărurilor acizilor slabi pînă la acizi slabi liberi:

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot C} \qquad (3)$$

- la titrarea cu baze tari a sărurilor bazelor slabe pînă la baze slabe libere:

$$[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c} \qquad (4)$$

Cunoscînd $[H^+]$ respectiv $[OH^-]$ se poate calcula pH-ul soluțiilor în momentul echivalenței.

In afară de valoarea pH-ului în momentul echivalenței, la titrări prin reacții de neutralizare mai trebuie cunoscută variația de pH în jurul punctului de echivalență. Dacă variația de pH pentru intervalul 99,9-100,1% reactiv introdus este mai mare de 2 unități, titrarea se poate face cu o eroare mai mică de $\pm$0,1%. Dacă însă, variația de pH este mai mică de 1 unitate, titrarea se face cu erori mari. Pentru o variație de pH de 1-2 unități, folosind o tehnică specială (vezi mai departe) titrarea se poate face cu o eroare acceptabilă.

Calculul variației de pH se face calculînd pH-ul înainte și după punctul de echivalență, la 99,9 și respectiv 100,1% reactiv introdus.

Pentru a calcula pH-ul înainte sau după punctul de echivalență, trebuie să se țină seama de componentele soluției și de felul în care ele acționează asupra valorii pH-ului.

La titrarea unui acid tare cu o bază tare, înainte de punctul de echivalență soluția conține acid tare încă netitrat și sarea formată prin neutralizare. Aceasta din urmă nu influențează asupra valorii pH-ului și deci pH-ul este determinat de concentrația acidului încă netitrat. Dacă se titrează o soluție N normală de acid tare pînă la 99,9% din cantitatea existentă inițial, concentrația acidului și respectiv concentrația ionilor de H^+ în acest moment este:

$$c = [H^+] = N \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2} \qquad (5)$$

în care V_1 este volumul inițial al soluției care se titrează și V_2 este volumul soluției cînd 99,9% din acid a fost titrat.

Dacă titrarea se face cu o soluție N normală de hidroxid, raportul $\frac{V_1}{V_2}$ este sensibil egal cu 1/2. Dacă se consideră concentrația inițială a acidului egală cu 1 N, atunci $[H^+] = 5.10^{-4}$ și pH = 3,3.

La un exces de 0,1% bază tare (deci după punctul de echivalență), în soluție se găsește baza tare în exces și sarea formată pînă la echivalență. Din aceleași considerații de mai sus rezultă că:

$$[OH^-] = N \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2} \quad \text{și} \quad [H^+] = \frac{P_{H_2O}}{N \cdot \frac{0,1}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}} \qquad (6)$$

în care N este normalitatea soluției de bază utilizată pentru titrare, V_1 și V_2 au aceleași semnificații ca mai sus (volumul soluției în acest moment al titrării s-a considerat egal cu cel dinainte de echivalență; diferența între ele este de 0,2%, deci se poate neglija) iar P_{H_2O} este produsul ionic al apei egal cu 10^{-14}. Dacă se consideră concentrația bazei cu care se efectuează titrarea egală cu 1 N, atunci $[H^+] = 2.10^{-11}$ și pH = 10,7.

Din relațiile (5) și (6) se observă că concentrația ionilor de H^+ depinde de concentrația acidului titrat (direct proporțional) și de cea a bazei cu care se titrează (invers proporțional). De aici rezultă că variația de pH este cu atît mai mare cu cît concentrațiile reactanților sînt mai mari (în cazul considerat ΔpH = 7,4). Dacă se calculează ΔpH la titrarea unei soluții 10^{-3} N de acid tare cu o soluție 10^{-3} N de bază tare se obține valoarea 1,4 (pH = 7,7-6,3). In acest ultim caz titrarea nu se mai poate face suficient de exact, eroarea de titrare fiind mai mare de 0,1%.

La titrarea unui acid slab cu o bază tare, înainte de

echivalență există în soluție acidul slab încă netitrat și sarea formată prin neutralizare, prin urmare un sistem tampon. Dacă se neglijează hidroliza sării și se consideră că s-a titrat 99,9% din acidul slab, valoarea concentrației ionilor de H^+ este dată de relația:

$$[H^+] = K_a \cdot \frac{0,1}{99,9} \qquad (7)$$

Pentru un acid slab cu $K_a = 10^{-5}$, $[H^+] = 10^{-8}$ și pH = 8. Cu cît acidul este mai slab cu atît concentrația ionilor de H^+ este mai mică și pH-ul soluției este mai mare.

După echivalență, la un exces de 0,1% bază, în soluție există excesul de bază și sarea formată. Dacă se neglijează hidroliza sării, atunci $[H^+]$ se poate calcula cu relația (5) de mai sus. Considerînd că titrarea acidului slab se face cu o soluție 1 N de bază tare, ΔpH este de 2,7 unități.

Este evident că, cu cît acidul este mai tare și baza cu care se titrează este mai concentrată cu atît ΔpH este mai mare și invers. Dacă se titrează un acid slab cu $Ka = 10^{-6}$ cu o soluție de bază 10^{-1}N, $\Delta pH = 9,7 - 9 = 0,7$. In acest caz titrarea se efectuează cu erori mari.

La titrarea <u>unei baze slabe cu un acid tare</u>, neglijînd hidroliza sării care se formează, înainte de echivalență soluția se comportă ca un sistem tampon alcalin deci:

$$[OH^-] = K_b \frac{0,1}{99,9} \quad \text{și} \quad [H^+] = \frac{P_{H_2O}}{K_b \cdot \frac{0,1}{99,9}} \qquad (8)$$

în care K_b este constanta de disociere bazică a bazei slabe. Pentru o bază cu $K_b = 10^{-5}$ titrată pînă la 99,9% din cantitatea inițială, $[H^+] = 10^{-6}$ și pH = 6.

După punctul de echivalență în soluție există exces de acid tare și sarea formată pînă la echivalență. Dacă se negli-

jează hidroliza sării, concentrația ionilor H^+ se poate calcula cu relația (5). Considerînd soluția de acid 1 N, pentru un exces de 0,1% acid, $[H^+] = 5.10^{-4}$ și pH = 3,3. In acest caz ΔpH = 2,7 unități. Si în acest caz se remarcă faptul că ΔpH este cu atît mai mare cu cît baza este mai tare și concentrația acidului cu care se titrează este mai mare.

La titrarea unui acid tare cu o bază slabă, neglijînd hidroliza sării formate, concentrația ionilor de H^+ în momentul cînd 99,9% acid a fost titrat se calculează cu relația (5) de mai sus, iar pentru un exces de bază de 0,1%, concentrația ionilor de H^+ se calculează cu relația (8).

La titrarea unei baze tari cu un acid slab, dacă se neglijează hidroliza sării formate, concentrația ionilor de H^+, la titrarea pînă la 99,9% din bază, se calculează cu relația (6), iar pentru un exces de 0,1% acid slab, cu relația (7).

Dacă se titrează cu un acid tare sarea unui acid slab, pînă la acidul slab liber, înainte de echivalență în soluție există sarea netitrată și acidul slab format, deci o soluție tampon acidă. Pentru 99,9% sare titrată concentrația ionilor de H^+ se calculează cu relația (7).

După echivalență există în soluție acidul slab rezultat, sarea formată și excesul de acid tare. Acidul slab și sarea formată nu influențează practic valoarea pH-ului, care este determinată de concentrația acidului tare în exces. Pentru un exces de 0,1% acid tare, concentrația ionilor de H^+ se calculează cu relația (5).

Făcînd aceleași considerații la titrarea cu o bază tare a sării unei baze slabe pînă la baza slabă liberă, concentrația ionilor de H^+, la titrarea pînă la 99,9%, se calculează cu relația (8), iar pentru un exces de 0,1% bază tare, cu relația(6).

In considerațiile de mai sus, s-a neglijat hidroliza sărurilor formate din acizi slabi sau baze slabe. Pentru calcule mai exacte, trebuie să se țină seama de influența reacției de hidroliză asupra pH-ului soluției, mai ales cînd componentul sării este foarte slab sau cînd titrarea se efectuează cu soluții diluate de titrant. In cadrul acestui manual nu putem intra în mai multe amănunte. Pentru documentare se poate consulta "Chimie analitică cantitativă" C.Liteanu, Ed.did.și ped. Buc. 1964.

2.2. Indicatorii acido-bazici (de pH) sînt coloranți organici a căror culoare depinde de pH-ul soluției.

Ca să poată fi utilizat ca atare, un indicator trebuie să îndeplinească mai multe condiții:

- schimbarea de culoare să fie reversibilă,
- schimbarea de culoare să aibă loc într-un interval de pH cît mai mic,
- să aibă o putere de colorare suficient de mare, deci culoarea să fie ușor de observat chiar la concentrații mici de indicator,
- să fie stabil în soluție, adică să nu fie alterat de apă, de lumină, de oxigen și de bioxidul de carbon,
- pentru schimbarea de culoare să consume cantități cît mai mici de acid sau de bază.

O caracteristică importantă a indicatorilor acidobazici este intervalul de viraj, adică intervalul de pH în care indicatorul își schimbă culoarea, de la cea de aciditate la cea de bazicitate. Mărimea acestui interval este de aproximativ 2 unități de pH.

Cei mai folosiți indicatori acido-bazici sînt:

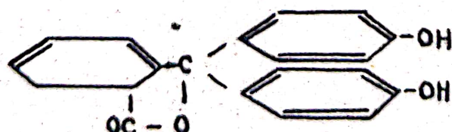
Metiloranjul cu formula structurală:



şi intervalul de viraj 3,1–4,4. In soluţii cu pH < 3,1 este de culoare roşie, la pH > 4,4 este de culoare galbenă, iar în domeniul 3,1–4,4 culoarea trece de la roşu la galben prin diferite nuanţe de portocaliu. Se foloseşte ca soluţie apoasă de 0,1% din care se introduc 2–3 picături în 50 ml soluţie care trebuie titrată. Avînd intervalul de viraj în mediu acid, metiloranjul se foloseşte la titrarea acizilor tari cu baze tari sau invers, la titrarea bazelor slabe cu acizi tari sau invers, precum şi la titrarea cu acizi tari a sărurilor acizilor slabi pînă la acizi slabi liberi.

<u>Roşul de metil</u> are intervalul de viraj 4,4–6,2. In soluţii cu pH < 4,4 are culoare roşie, în soluţii cu pH > 6,2 are culoare galbenă iar în intervalul 4,4–6,2 culoarea trece de la roşu la galben prin diferite nuanţe de portocaliu. Se foloseşte ca soluţie 0,1% în apă, din care se introduc 2–3 picături în 50 ml soluţie ce trebuie titrată. Se utilizează în toate cazurile cînd pH-ul la echivalenţă este cuprins în intervalul său de viraj şi în mod special la titrări în prezenţa sărurilor de amoniu ale acizilor tari.

<u>Fenolftaleina</u> are formula structurală:



şi intervalul de viraj de 8,2–10,0. In soluţii cu pH < 8,2 este incoloră, în soluţii cu pH > 10,0 este roşie, iar în intervalul 8,2–10,0 trece de la incolor la roşu prin nuanţe de roz. Se foloseşte ca soluţie 0,1% în alcool de 70% din care se introduc 3–5 picături în 50 ml soluţie care se titrează.

Fenolftaleina se utilizează la titrarea acizilor tari cu baze tari şi invers, la titrarea acizilor slabi cu baze tari, precum şi la titrarea cu baze tari a sărurilor bazelor slabe pînă la baza slabă liberă.

Aşa cum s-a mai amintit, atunci cînd se face o titrare prin volumetria prin reacţii de neutralizare mai întîi se calculează pH-ul soluţiei în punctul de echivalenţă şi apoi, în funcţie de acesta se alege un indicator astfel încît pH-ul în punctul de echivalenţă să fie cuprins în intervalul de viraj al indicatorului sau foarte apropiat de acesta.

In momentul de faţă există indicatori suficienţi, cu intervale diferite de viraj încît se pot găsi indicatori potriviţi pentru orice titrare prin reacţii de neutralizare, astfel ca titrarea să se facă cu o eroare foarte mică.

In unele cazuri, variaţia de pH în jurul punctului de echivalenţă este mică, aşa cum e cazul la titrarea acizilor şi a bazelor foarte slabe chiar cu baze respectiv cu acizi tari. In astfel de cazuri trebuie să se folosească indicatori încît pH-ul în momentul echivalenţei să se găsească cît mai aproape de mijlocul intervalului de viraj şi pentru sesizarea corectă a punctului final al titrării, trebuie să se folosească soluţii de comparaţie. Acestea sînt soluţii care au acelaşi pH pe care îl va avea soluţia de titrat în momentul echivalenţei şi aceeaşi concentraţie în indicator ca şi soluţia de titrat. Titrarea se opreşte în momentul în care soluţia titrată are aceeaşi culoare cu soluţia de comparaţie.

2.3. PREPARAREA ŞI TITRAREA SOLUŢIEI 0,1 N DE NaOH

Soluţia titrată de NaOH, folosită în analiza volumetrică pentru titrarea acizilor tari, a acizilor slabi şi a sărurilor cu hidroliză acidă, nu trebuie să conţină carbonat, deoarece

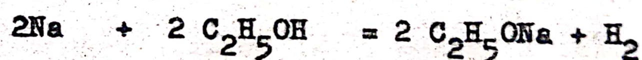
acidul carbonic rezultat la titrarea acizilor, poate influenţa schimbarea culorii indicatorilor cu interval de viraj în domeniul alcalin.

O soluţie de NaOH practic lipsită de carbonat se poate prepara dacă hidroxidul de sodiu se clăteşte repede de 2-3 ori cu apă distilată, pentru a înlătura carbonatul format pe suprafaţa rotulelor sau bastoanelor de NaOH, şi apoi se dizolvă în apă fiartă şi răcită.

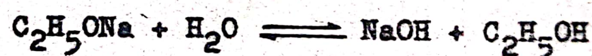
Soluţii de NaOH complet lipsite de carbonat se pot obţine astfel:

- se prepară o soluţie saturată de NaOH în care Na_2CO_3 este insolubil; după decantare, soluţia saturată se diluează cu apă fiartă şi răcită pînă la concentraţia dorită;

- se dizolvă sodiu metalic în alcool absolut şi apoi se diluează cu apă fiartă şi răcită pînă la concentraţia dorită; au loc reacţiile:



$$2Na + 2\,C_2H_5OH = 2\,C_2H_5ONa + H_2$$



$$C_2H_5ONa + H_2O \rightleftharpoons NaOH + C_2H_5OH$$

Soluţiile de NaOH trebuie ferite, pe cît posibil, de contactul cu aerul atmosferic pentru a preveni carbonatarea lor. E preferabil ca ele să se păstreze în rezervorul biuretelor automate, ale căror deschideri pentru pătrunderea aerului să fie prevăzute cu tuburi cu calce sodată care reţine CO_2 din aer.

Prepararea soluţiei 0,1 N de NaOH.

Masa echivalentă a NaOH fiind egală numeric cu masa sa moleculară (39,997), pentru un litru de soluţie 0,1 N sînt necesare 3,9997 g NaOH.

Hidroxidul de sodiu nu este o substanţă titrimetrică,

deoarece pe suprafaţa rotulelor sau bastoanelor respective se găseşte întotdeauna o cantitate mai mică sau mai mare de carbonat de sodiu şi de apă, datorită acţiunii bioxidului de carbon şi a vaporilor de apă din atmosferă. Din acest motiv,după prepararea soluţiei de NaOH, titrul ei se determină cu o substanţă titrimetrică potrivită.

Deoarece carbonatul de pe suprafaţa rotulelor sau bastoanelor de NaOH se îndepărtează prin clătire, se cîntăresc la balanţa tehnică 5-6 grame (după cum NaOH este sub formă de bastoane, respectiv rotule), se aduc în pahar şi se clătesc repede de 2-3 ori cu apă distilată.

Hidroxidul de sodiu spălat se dizolvă apoi în apă fiartă şi răcită, soluţia obţinută se aduce într-o sticlă de un litru, se completează cu apă fiartă şi răcită la volumul corespunzător şi se agită bine pentru omogenizare.

Titrarea soluţiei de NaOH.

Pentru titrarea soluţiei de NaOH se pot folosi diferite substanţe titrimetrice:

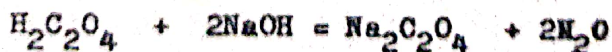
- acidul oxalic, $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ cu masa echivalentă 63,034,

- biiodatul de potasiu, $KH(IO_3)_2$, cu masa echivalentă 389,95,

- acidul O-clorbenzoic, $C_6H_4ClCOOH$, cu masa echivalentă 156,57,

In mod obişnuit se foloseşte acidul oxalic, care se poate obţine din comerţ suficient de pur pentru scopuri analitice.

Acidul oxalic se neutralizează cu hidroxid de sodiu pînă la oxalat neutru de sodiu după reacţia:



$$H_2C_2O_4 + 2NaOH = Na_2C_2O_4 + 2H_2O$$

Acidul oxalic este un acid bibazic cu $K_1 = 6,5 \cdot 10^{-2}$ şi

$K_2 = 6{,}1 \cdot 10^{-5}$ la $22^{\circ}C$.

Dacă se titrează o soluţie 0,1 N de acid oxalic cu o soluţie 0,1 N de NaOH, concentraţia ionilor de hidrogen şi respectiv pH-ul soluţiei în momentul echivalenţei au valorile:

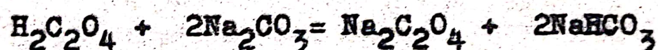
$$[H^+] = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}1 \cdot 10^{-5}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 3{,}36 \cdot 10^{-9};\ pH = 8{,}46$$

Pentru sesizarea momentului echivalenţei se poate folosi un indicator cu intervalul de viraj în domeniul alcalin ca de exemplu: fenolftaleina, albastrul-timol sau tropeolina 000.

In mod curent se foloseşte fenolftaleina cu interval de viraj 8,2-10, incoloră în mediu mai acid şi roşie-violacee în mediu alcalin.

Titrarea se conduce pînă cînd soluţia titrată se colorează în roz slab.

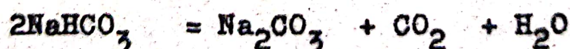
Dacă soluţia de NaOH este carbonatată, în timpul titrării are loc şi reacţia:



$$H_2C_2O_4 + 2Na_2CO_3 = Na_2C_2O_4 + 2NaHCO_3$$

astfel că la rece şi în prezenţa fenolftaleinei se titrează numai o parte din alcalinitatea soluţiei.

Pentru a titra întreaga alcalinitate a soluţiei, titrarea se execută la 80-90°C, cînd are loc reacţia:



$$2NaHCO_3 = Na_2CO_3 + CO_2 + H_2O$$

Bioxidul de carbon se degajă din soluţie, iar carbonatul reacţionează mai departe cu acidul oxalic.

Intrucît la 80-90°C produsul ionic al apei creşte $(3{,}4 \cdot 10^{-13})$ iar intervalul de viraj al fenolftaleinei se deplasează spre valori mai mici de pH (8,1-9) rezultatul titrării soluţiei de NaOH este afectat de o eroare de aproximativ + 0,2%.

Soluţia de acid oxalic nu trebuie să conţină CO_2 şi de

aceea pentru prepararea ei se folosește apă fiartă și răcită.

Modul de lucru.

Soluția de acid oxalic, conținînd 0,15-0,25 g $H_2C_2O_4 2H_2O$ în 50 ml, se încălzește la 80-90°C;

- se introduc 2-3 picături soluție fenolftaleină,

- se titrează cu soluția de NaOH din biuretă, agitînd continuu pînă cînd soluția titrată se colorează în roz slab.

Calculul titrului.

Titrul soluției de NaOH se calculează cu relația:

$$T = \frac{a \cdot 39,997}{n \cdot 63,034}$$ în care,

a = cantitatea de $H_2C_2O_4 \cdot H_2O$ cîntărită pentru o titrare (g),

n = cantitatea de soluție de NaOH folosită la titrarea respectivă (ml).

Observații.

Dacă soluția de NaOH este complet lipsită de carbonat de sodiu, titrarea ei cu acid oxalic în prezența fenolftaleinei se poate efectua la rece.

Dacă soluția de NaOH conține carbonat de sodiu, titrul ei determinat cu acid oxalic la 80-90°C, corespunde alcalinității totale (NaOH + Na_2CO_3). De aceea, titrarea soluțiilor de acizi cu soluția de NaOH astfel titrată, trebuie efectuată fie în prezență de indicatori al căror viraj corespunde consumării alcalinității totale (de ex. metiloranj) fie în prezență de fenolftaleină dar numai la cald (80-90°C). In caz contrar se obțin rezultate cu atît mai mari față de cele reale, cu cît soluția de NaOH este mai carbonatată.

2.4. ANALIZA ACIDULUI SULFURIC

DETERMINAREA CONȚINUTULUI DE H_2SO_4

Metoda se bazează pe titrarea soluției de H_2SO_4 cu o soluție titrată de hidroxid de sodiu, după reacția:



$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Din reacția aceasta se vede că echivalentul gram al H_2SO_4 este egal cu jumătate din masa sa moleculară, adică este 49,04.

Constanta de disociere a H_2SO_4 la treapta a doua este $K_2 = 1,2.10^{-2}$, deci destul de mare pentru ca acidul sulfuric să fie socotit un acid tare. Prin urmare, pH-ul în momentul echivalenței la titrarea acidului sulfuric cu soluție de hidroxid de sodiu va fi sensibil egal cu 7. Dacă soluția titrată este 0,1 N și se titrează cu o soluție 0,1 N de NaOH, atunci variația de pH în jurul punctului de echivalență pentru o eroare de ± 0,1% va fi de 6 unități de pH (între 4 și 10). Se pot folosi ca indicatori atît metiloranjul sau roșul de metil cît și fenolftaleina. Deoarece fenolftaleina este sensibilă la acțiunea CO_2 dizolvat, sînt mai indicați primii doi indicatori, dintre care cel mai potrivit este roșul de metil (intervalul de viraj 4,4-6,2; culoare de aciditate, roșie; culoare de bazicitate, galbenă).

Modul de lucru.

Dacă pentru titrare se utilizează o soluție 0,1 N de NaOH, soluția concentrată de acid sulfuric trebuie în prealabil diluată pînă la concentrația de aproximativ 0,1 N (4,9 g H_2SO_4 într-un litru). Pentru aceasta se măsoară densitatea soluției concentrate, se caută în tabele și se găsește concentrația procentuală corespunzătoare (desigur nu suficient de precis). Dacă trebuie să se prepare V ml soluție diluată aproximativ 0,1 N și soluția concentrată are P % H_2SO_4 , atunci cantitatea de soluție

concentrată necesară se calculează cu relația:

$$G = \frac{4,904 \cdot V \cdot 100}{P \cdot 1000} \text{ g}$$

Dacă această cantitate este de 1-5 g, cîntărirea ei se efectuează într-un balonaș de sticlă cu pereți subțiri și cu capilara lungă. Balonașul se cîntărește într-un pahar la balanța analitică, apoi se încălzește cu atenție deasupra flăcării unui bec de gaz (în flacără se poate topi) și se introduce imediat vîrful capilarei în soluția concentrată. Prin răcire, în balonaș se absoarbe cantitatea dorită de soluție concentrată. Se șterge cu atenție vîrful capilarei (nu trebuie să se rupă din ea) și se sudează în flacăra becului de gaz. Balonașul cu soluția se cîntărește în același pahar, la balanța analitică. Prin diferență se calculează cantitatea de probă luată în lucru. Intr-un pahar de 400 ml se introduc aproximativ 100 ml apă și apoi balonașul cu soluție. Cu o baghetă se sparge cu atenție balonașul și capilara, se agită soluția și se decantează într-un flacon cotat. Se spală bagheta deasupra paharului și apoi se clătește paharul de 4-5 ori cu apă distilată, aducîndu-se apele de spălare în același flacon cotat. După eventuala răcire la temperatura camerei se completează la marcă și se agită bine pentru omogenizare.

Dacă cantitatea de soluție concentrată necesară pentru prepararea soluției diluate este mai mare, cîntărirea ei se efectuează într-o fiolă de cîntărire cu capac șlefuit sau se măsoară cu o pipetă (soluția este caustică!) sau cu o biuretă. In acest ultim caz fie se calculează conținutul de H_2SO_4 din 100 ml soluție concentrată, fie se măsoară densitatea soluției concentrate cît mai exact pentru a calcula apoi conținutul procentual al ei.

Din soluția diluată se măsoară cu o biuretă 25-40 ml într-un flacon conic, se adaugă 2-3 picături de soluție de roșu de metil și se titrează cu soluția titrată de hidroxid de sodiu pînă la schimbarea culorii din roz în portocaliu.

Calculul rezultatelor analizei.

- Conținutul procentual de H_2SO_4 din soluția de analizat se calculează cu relația:

$$H_2SO_4\ \% = \frac{n_1 \cdot T \cdot 49,04 \cdot V}{39,997 \cdot n_2 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de soluție de analizat concentrată luată în lucru (g).

V = volumul de soluție diluată, preparat (ml).

n_2 = volumul de soluție diluată, luat pentru o titrare (ml).

n_1 = volumul de soluție de NaOH, folosit la titrare (ml).

T = titrul soluției de NaOH (g/ml).

Observație. In mod cu totul analog se determină conținutul de acizi din soluțiile concentrate ale acizilor: clorhidric, azotic și fosforic (în acest ultim caz neutralizarea are loc pînă la NaH_2PO_4).

2.5. ANALIZA ACIDULUI ACETIC

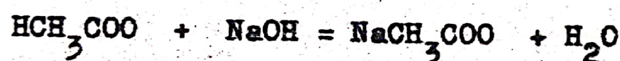
Determinarea conținutului de HCH_3COO.

Conținutul aproximativ de HCH_3COO se poate determina măsurînd densitatea soluției respective și luînd, din tabele, concentrația corespunzătoare (Manualul chimistului vol.I, p.96, tab.221, Ed.AGIR 1948).

Trebuie avut în vedere, însă, că densitatea soluțiilor de HCH_3COO crește cu concentrația numai pînă la un conținut de 78% la care corespunde densitatea de 1,070, după care densitatea scade cu creșterea conținutului de HCH_3COO, ajungînd la

1,049 pentru un conținut de 100%. De aceea, între valorile 1,049 și 1,070, fiecărei densități, în tabele îi corespund două valori pentru conținutul de HCH_3COO. In acest caz, pentru a cunoaște conținutul real de HCH_3COO al soluției respective, unei porțiuni din soluție i se adaugă puțină apă distilată, se omogenizează și se măsoară din nou densitatea. Dacă după diluare densitatea soluției este mai mică decît înainte de diluare, conținutul de HCH_3COO este dat de valoarea cea mai mică din cele două citite în tabele; dacă, însă, densitatea soluției după diluare este mai mare decît înainte de diluare, conținutul de HCH_3COO este dat de cea mai mare valoare din cele două citite în tabele.

Determinarea mai exactă a conținutului de HCH_3COO se efectuează prin titrare cu o soluție titrată de NaOH. Are loc reacția:



$$HCH_3COO + NaOH = NaCH_3COO + H_2O$$

Intrucît constanta de disociere a HCH_3COO este de $1,8.10^{-5}$, concentrația ionilor H^+ și pH-ul soluției în momentul echivalenței la titrarea unei soluții 0,1 N de HCH_3COO cu o soluție 0,1 N de NaOH, sînt respectiv:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{1,8 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-14}}{5 \cdot 10^{-2}}} = 1,9.10^{-9}; \ pH = 8,73.$$

Se pot folosi, deci, indicatori cu interval de viraj în domeniul alcalin. In mod obișnuit se folosește fenolftaleină (intervalul de viraj 8,2-10) care în momentul echivalenței colorează soluția în roz slab.

Soluția de HCH_3COO ce se titrează, nu trebuie să conțină CO_2, care ar reacționa cu NaOH după reacțiile:



$$CO_2 + H_2O \rightleftharpoons H_2CO_3$$

$$H_2CO_3 + NaOH = NaHCO_3 + H_2O$$

ceea ce ar duce la un consum suplimentar de soluţie de NaOH, mărind rezultatele. Pentru înlăturarea acestei surse de erori, soluţia de HCH_3COO pentru titrare se prepară şi se diluează cu apă distilată proaspăt fiartă şi răcită.

Pregătirea soluţiei de HCH_3COO pentru analiză.

Pentru a fi analizată, soluţia concentrată de HCH_3COO trebuie diluată corespunzător. De obicei, soluţia de HCH_3COO se aduce, prin diluare, la o concentraţie de aproximativ 0,1 N, dacă titrarea se efectuează cu o soluţie 0,1 N de NaOH.

Echivalentul gram al HCH_3COO fiind 60,03 g, pentru a prepara 1 litru de soluţie 0,1 N este nevoie de 6,003 g HCH_3COO. Dacă conţinutul procentual de HCH_3COO în soluţia concentrată, determinat cu ajutorul densităţii, este de P %, cantitatea de soluţie concentrată necesară pentru a prepara V ml de soluţie 0,1 N de HCH_3COO este:

$$G = \frac{6,003 \cdot 100 \cdot V}{P \cdot 1000} \text{ g}$$

Cîntărirea soluţiei concentrate de acid acetic şi prepararea soluţiei diluate pentru analiză se efectuează după indicaţiile date la analiza acidului sulfuric, cu deosebirea că la analiza acidului acetic se foloseşte apă distilată fiartă şi răcită pentru prepararea soluţiei diluate.

Titrarea soluţiei de HCH_3COO.

Din soluţia diluată de HCH_3COO se măsoară 25-40 ml cu o pipetă sau biuretă, într-un vas de titrare, se introduc 2-3 picături soluţie de fenolftaleină şi se titrează cu o soluţie titrată de NaOH din biuretă, pînă la colorarea soluţiei din vasul de titrare în roz slab persistent aproximativ 5 secunde.

Calculul rezultatelor analizei.

Conţinutul procentual de HCH_3COO din soluţia de analizat

se calculează cu relația:

$$HCH_3COO\% = \frac{n_1 \cdot T \cdot V \cdot 60,03 \cdot 100}{n_2 \cdot A \cdot 40}$$

în care:

n_1 = volumul soluției de NaOH folosit la o titrare (ml).
T = titrul soluției de NaOH (g/ml).
V = volumul de soluție diluată de HCH_3COO preparat (ml).
A = cantitatea de soluție concentrată de HCH_3COO cîntărită (g).
n_2 = volumul de soluție diluată de HCH_3COO măsurat pentru o titrare (ml).

2.6. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV 0, 1 N DE HCl.

Soluția de HCl titrată se folosește în analiza volumetrică pentru titrarea bazelor tari, a bazelor slabe și a sărurilor cu hidroliză bazică.

Prepararea soluției 0,1 N de HCl.

Acidul clorhidric fiind gazos, obișnuit el se găsește sub formă de soluții de diferite concentrații. Fabricile de acid clorhidric îl livrează cel mai adesea sub formă de soluție de aproximativ 37% cu d = 1,19 și cu aproximativ 440 g HCl/l, respectiv 0,44 g/ml.

O soluție 0,1 N de HCl se prepară deci prin diluarea corespunzătoare a soluțiilor mai concentrate.

Datorită faptului că în general concentrația soluției concentrate de HCl nu se cunoaște suficient de exact, nu se poate prepara o soluție exact 0,1 N de HCl. De aceea se prepară o soluție aproximativ 0,1 N, urmînd ca titrul exact al acestei soluții să se determine cu ajutorul unei substanțe titrimetrice corespunzătoare.

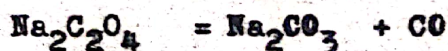
Pentru a prepara un litru de soluţie 0,1 N, trebuie să se ia din soluţia mai concentrată o cantitate care să conţină 3,6461 g HCl şi care să se dilueze la un litru. Această cantitate de HCl se găseşte în 8,3 ml soluţie concentrată cu d =1,19, volum care se măsoară cu un cilindru gradat de 10 ml, se aduce într-o sticlă de un litru în care s-au introdus în prealabil cel puţin 100 ml apă distilată, se agită conţinutul sticlei, se completează la un litru cu apă distilată şi se omogenizează.

Operaţiile de măsurare şi diluare a soluţiei concentrate de HCl trebuie efectuate sub o nişă cu tiraj bun, pentru a evita răspîndirea HCl gazos în atmosfera laboratorului. Aceasta este necesar atît din punct de vedere al protecţiei muncii cît şi pentru a nu se produce coredarea aparaturii şi instalaţiilor metalice din laborator.

<u>Titrarea soluţiei aproximativ 0,1 N de HCl</u>.

Ca substanţe titrimetrice, în acest scop, se pot folosi:

- oxalatul de sodiu ($Na_2C_2O_4$ cu masa echivalentă 66,9998), care, după cîntărire, este transformat în carbonat de sodiu prin calcinare, după reacţia:



$$Na_2C_2O_4 = Na_2CO_3 + CO$$

- carbonatul de sodiu anhidru (Na_2CO_3 cu masa echivalentă 52,994)
- boraxul ($Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ cu masa echivalentă 190,686)
- soluţia titrată de NaOH este mai puţin recomandată deoarece rezultatul titrării soluţiei de HCl va fi afectat şi de erorile de titrare ale soluţiei de NaOH.

Dintre substanţele titrimetrice menţionate, cel mai adesea se utilizează carbonatul de sodiu anhidru care se titrează pînă la acid carbonic liber, după reacţia:



$$Na_2CO_3 + 2HCl = H_2CO_3 + 2NaCl$$

La echivalență:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 \cdot C} = \sqrt{3.72,10^{-7}.5.10^{-2}} = 1,36.10^{-4} \quad pH = 3,87$$

Se poate folosi ca indicator metiloranjul care are domeniul de viraj 3,1-4,4, culoarea de aciditate roșie iar cea de alcalinitate galbenă.

La echivalență culoarea soluției devine portocalie. Datorită variației mici a pH-ului în jurul punctului de echivalență este necesar să se folosească o soluție de comparație aproximativ 5.10^{-2}N de NaCl și saturată cu CO_2, dacă titrarea se efectuează la rece.

Fără soluție de comparație titrarea se efectuează la rece pînă cînd soluția devine galben-portocalie, se fierbe 2 minute pentru îndepărtarea CO_2, se răcește și se titrează în continuare pînă la trecerea culorii din galben în galben-portocaliu. Dacă după răcire culoarea soluției se menține portocalie înseamnă că soluția a fost supratitrată.

Modul de lucru.

Soluția de carbonat de sodiu anhidru cu volumul aproximativ 50 ml și conținînd 0,15-0,20 g Na_2CO_3, se tratează cu 1-2 picături soluție apoasă 0,1% metiloranj și se titrează cu soluția de HCl pînă la trecerea culorii în galben-portocaliu. Se încălzește și se menține la fierbere 2 minute, se răcește și se titrează în continuare pînă la schimbarea culorii din galben în galben-portocaliu.

Calculul rezultatelor.

Titrul soluției de HCl se calculează cu relația:

$$T = \frac{a \cdot 36,461}{n \cdot 52,994}$$

în care:

a = cantitatea de Na_2CO_3 titrată (g)

n = volumul de soluție de HCl utilizat la titrare (ml).

Observatii.

Titrarea cu carbonat de sodiu se mai poate efectua folosind ca indicatori acidul rozolic (interval de viraj 6,8-8,0; culoare de aciditate galben, culoare de bazicitate roşu), sau roşul de fenol (interval de viraj 6,4-8,0; culori ca şi la acidul rozolic).

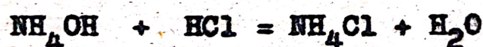
In acest caz titrarea se efectuează la rece pînă ce indicatorul îşi schimbă culoarea, apoi soluţia se aduce la fierbere şi se titrează în continuare pînă la schimbarea culorii de la roşu la galben persistent.

2.7. ANALIZA AMONIACULUI.

Determinarea conţinutului de amoniac.

Conţinutul aproximativ de amoniac se poate determina, măsurînd densitatea soluţiei respective şi luînd, din tabele, concentraţia corespunzătoare (Tabele chimice în practica analitică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1965, p.140).

Determinarea mai precisă a conţinutului de amoniac se execută prin titrarea cu o soluţie titrată de HCl. Are loc reacţia:



$$NH_4OH + HCl = NH_4Cl + H_2O$$

Intrucît constanta de disociere a NH_4OH este $1{,}79 \cdot 10^{-5}$ concentraţia ionilor de hidrogen şi respectiv pH-ul soluţiei în momentul echivalenţei la titrarea soluţiei 0,1 N de NH_4OH cu o soluţie 0,1 N de HCl sînt:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_{H_2O} \cdot C}{K_b}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 5 \cdot 10^{-2}}{1{,}79 \cdot 10^{-5}}} = 5{,}28 \cdot 10^{-6}$$

pH = 5,28.

Se pot folosi, deci, indicatori cu interval de viraj în domeniul acid. In mod obişnuit se foloseşte roşul de metil (cu

interval de viraj 4,4-6,2) care la echivalență colorează soluția în portocaliu.

Pregătirea soluției de amoniac pentru analiză.

Pentru a fi analizată soluția concentrată de amoniac trebuie diluată corespunzător. De obicei soluția de amoniac se aduce prin diluare la o concentrație în jur de 0,1 N dacă titrarea se efectuează cu o soluție 0,1 N de HCl.

Cantitatea de soluție concentrată de amoniac necesară pentru 1000 ml soluție 0,1 N se calculează astfel:

- dacă conținutul procentual de amoniac în soluția concentrată, determinat cu ajutorul densității este notat cu P, cantitatea de soluție concentrată necesară pentru V ml soluție 0,1 N (echivalentul gram al amoniacului fiind egal cu 17) este:

$$G = \frac{1,7 \cdot V}{P \cdot 10} \text{ grame soluție concentrată}$$

Cantitatea de soluție concentrată necesară se cîntărește la balanța analitică într-un balonaș de sticlă cu pereții subțiri, procedînd așa cum s-a indicat la analiza acidului sulfuric.

Titrarea soluției de amoniac.

Din soluția diluată, aproximativ 0,1 N de amoniac, se măsoară 25 ml, cu o pipetă sau biuretă, într-un flacon de titrare.

Se diluează cu apă la aproximativ 50 ml.

Se introduc 1-2 picături de soluție de roșu de metil 0,1% și se titrează cu o soluție de HCl din biuretă pînă cînd soluția devine portocalie.

Calculul rezultatelor analizei.

Conținutul procentual de amoniac din soluția de analizat se calculează astfel:

$$NH_3\ \% = \frac{n_1 \cdot T \cdot 17 \cdot V \cdot 100}{36,5 \cdot n_2 \cdot A}$$

în care:

n_1 = volumul soluţiei de HCl folosit la o titrare (ml)

T = titrul soluţiei de HCl (g/ml)

V = volumul soluţiei diluate de amoniac preparată (ml)

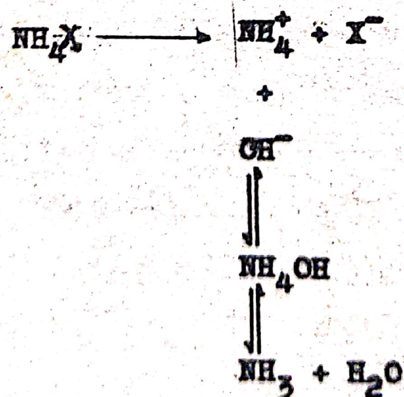
n_2 = volumul soluţiei diluate de amoniac măsurat pentru o titrare (ml)

A = cantitatea de soluţie concentrată cîntărită (g)

2.8. DOZAREA AMONIACULUI DIN SARURI DE AMONIU.

Dozarea amoniacului din sărurile de amoniu şi din alte combinaţii, organice sau anorganice, în care acesta se găseşte legat, se desfăşoară în trei etape şi anume:

- antrenarea amoniacului din soluţie, după eliberarea acestuia din substanţa de analizat cu ajutorul unei baze,
- captarea amoniacului într-o soluţie titrată de acid sulfuric,
- dozarea propriu-zisă a amoniacului pe cale volumetrică sau, în cazul unor cantităţi foarte mici, colorimetrică.



Se vede că în mediu bazic echilibrele se deplasează în sensul formării amoniacului.

Pentru antrenarea amoniacului se foloseşte un aparat ca

cel din fig.20.a.

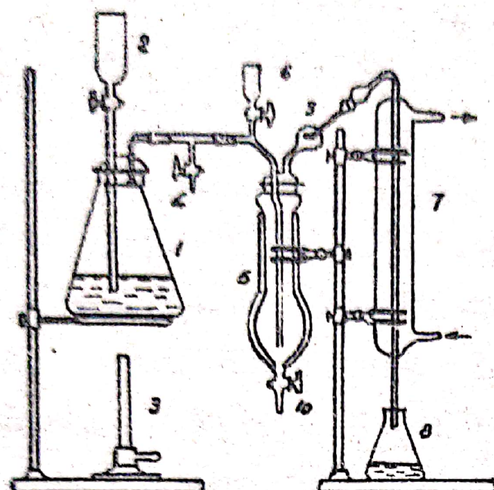


Fig.20.a.

Aparat pentru distilare cu vapori de apă.
1. generator de vapori, 2. pîlnie, 3. bec, 4. robinet, 5. balon de distilare, 6. pîlnie, 7. refrigerent, 8. vas de condensare, 9. prinzător de picături, 10. robinet pentru golire.

<u>Modul de lucru.</u>

In balonul 5, prin pîlnia 6, se introduce un volum măsurat din soluția de analizat și o picătură de fenolftaleină. In vasul 8 se găsește o soluție titrată de H_2SO_4. După ce s-a introdus soluția de analizat în vasul 5 se spală pîlnia de cîteva ori cu cantități mici de apă care ajung în același vas cu soluția de analizat, apoi se adaugă o cantitate de NaOH 30% prin aceeași pîlnie avînd grijă ca să închidem robinetul înainte de a se scurge tot hidroxidul.

După adăugarea hidroxidului soluția din balonul 5 trebuie să se coloreze în roșu, ceea ce este un indiciu de alcalinizare. In acest timp robinetul pîlniei 2 trebuie să fie deschis.

Amoniacul pus în libertate sub acțiunea NaOH este antrenat de curentul de vapori, care vin din generatorul 1, în vasul 8, unde este reținut de către acidul sulfuric.

Capătul refrigentului 7 trebuie să fie scufundat în soluția de acid.

Prinzătorul de picături 9 servește pentru prinderea pi-

căturilor mici de hidroxid şi fereşte astfel soluţia titrată de acid sulfuric de a se impurifica.

Incălzirea soluţiei ce conţine substanţa de analizat, pe baia de apă, grăbeşte îndepărtarea amoniacului.

In funcţie de volumul şi concentraţia în amoniac a soluţiei de analizat, antrenarea durează între 15-60 minute.

După ce tot amoniacul a fost prins în vasul 8, se scoate capătul refrigerentului din soluţia de acid sulfuric, înainte de a întrerupe legătura cu generatorul de vapori, şi se spală cu apă.

Se retitrează excesul de acid sulfuric cu o soluţie titrată de hidroxid de sodiu în prezenţa roşului de metil sau în prezenţa unui indicator care-şi schimbă culoarea la pH-ul de hidroliză al sulfatului de amoniu (pH≃5,50 în funcţie de concentraţia sulfatului de amoniu rezultat).

Calculul rezultatelor.

$$NH_3\ \% = \left[\frac{n_1 T_1}{49} - \frac{n_2 T_2}{40}\right] \cdot \frac{V}{m} \cdot \frac{100}{A} \cdot 17$$

în care:

A = cantitatea de probă cîntărită (g)

V = volumul de soluţie de analizat preparată (ml)

m = volumul de soluţie de analizat luat pentru o determinare (ml)

n_1 = volumul de soluţie de H_2SO_4 (ml)

n_2 = volumul de soluţie de NaOH pentru titrarea excesului de H_2SO_4 (ml)

T_1 = titrul soluţiei de H_2SO_4 (g/ml)

T_2 = titrul soluţiei de NaOH (g/ml).

2.9. DOZAREA ALDEHIDEI FORMICE

Metoda se bazează pe reacţia dintre aldehida formică şi amoniac cu formarea de hexametilentetramină:



$$6HCHO + 4NH_3 = N_4(CH_2)_6 + 6H_2O$$

Din ecuaţia reacţiei se observă că masa echivalentă a aldehidei formice este egală cu 3/2 din masa moleculară, adică 45,04.

Deoarece viteza reacţiei este mică, titrarea directă nu este posibilă. De aceea amoniacul se adaugă în exces şi după ce reacţia s-a terminat (aproximativ după o oră, dacă soluţia de NH_3 este aproximativ 1 N) se titrează excesul de amoniac cu o soluţie 1 N de acid clorhidric.

In soluţie, alături de amoniacul în exces care trebuie titrat, se mai găseşte şi hexametilentetramina, bază slabă cu $K = 8,4.10^{-10}$. Titrarea amoniacului este suficient de exactă, deoarece raportul constantelor de disociere ale celor două baze este mai mare decît 10^4:

$$\frac{K_{NH_4OH}}{K_{N_4(CH_2)_6}} = \frac{1,79.10^{-5}}{8,4.10^{-10}} = 2,13.10^4.$$

La sfîrşitul titrării amoniacului, concentraţia în ioni OH^-, pOH-ul şi pH-ul soluţiei trebuie să fie:

$$[OH^-] = \sqrt{1,79.10^{-5}.8,4.10^{-10}} = 1,23.10^{-7}$$

$$pOH = 6,91; \quad pH = 7,09.$$

Pentru observarea sfîrşitului titrării se foloseşte unul din indicatorii: albastru de bromtimol, cu intervalul de viraj 6,2-7,6; titrarea este terminată cînd culoarea trece din ~~galben~~ albastru în galben-verde; roşu de fenol, cu intervalul de viraj 6,4-8,0; la sfîrşitul titrării culoarea soluţiei este portocalie; acidul

rozolic, cu intervalul de viraj 6,8-8,0; la sfîrşitul titrării culoarea este portocalie.

Modul de lucru.

Soluţia de analizat, cu un volum de cel mult 25 ml şi cu un conţinut de 1-1,2 g aldehidă formică, se tratează într-un flacon conic cu 40-50 ml soluţie 1 N de amoniac, se acoperă flaconul conic şi se lasă să stea 1 oră. Apoi se spală dopul flaconului, astfel ca apa de spălare să se scurgă în flacon, se spală şi pereţii flaconului, se diluează la aproximativ 100 ml, se introduc 2-3 picături soluţie de albastru de bromtimol şi se titrează cu o soluţie 1 N de acid clorhidric pînă la culoarea galben-verde.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de aldehidă formică în soluţia analizată se calculează cu relaţia:

$$HCHO\ \% = \left(\frac{n_1 T_1}{17,03} - \frac{n_2 T_2}{36,46}\right) \cdot \frac{45,04 \cdot V}{n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de soluţie de HCHO luată în lucru (g sau ml).

V = cantitatea de soluţie de analizat preparată (ml).

n_3 = cantitatea de soluţie de analizat luată pentru o determinare (ml).

n_1 = cantitatea de soluţie de amoniac folosită (ml).

T_1 = titrul soluţiei de amoniac (g/ml).

n_2 = cantitatea de soluţie de acid clorhidric pentru titrarea excesului de amoniac (ml).

T_2 = titrul soluţiei de acid clorhidric (g/ml).

Observaţii. Soluţie aproximativă 1 N de amoniac se prepară diluînd la 1 litru 75 ml dintr-o soluţie de amoniac cu

25% NH_3 şi d = 0,9.

Titrul soluţiei se determină cu o soluţie titrată 1 N de acid clorhidric folosind roşul de metil ca indicator (intervalul de viraj 4,4-6,2) pînă la virajul culorii în portocaliu.

Soluţia de aldehidă formică, înainte de tratare cu amoniac se neutralizează la pH 6,5-7 (culoare verde faţă de albastru de bromtimol).

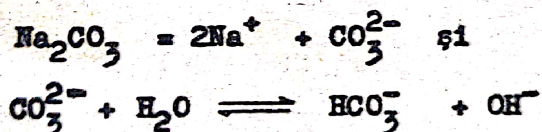
2.10. ANALIZA AMESTECULUI DE NaOH + Na_2CO_3.

Această determinare se efectuează la analiza hidroxidului de sodiu tehnic, care pe lîngă NaOH conţine şi Na_2CO_3 precum şi alte impurităţi.

Mai cunoscute sînt două metode pentru analiza acestui amestec şi anume, metoda Warder şi metoda Winkler. Prima se foloseşte cînd proporţia de carbonat din amestec este redusă, cea de a doua, cînd proporţia de carbonat este mare.

Metoda Warder.

Această metodă se bazează pe faptul că carbonatul de sodiu în soluţie hidrolizează, după reacţia:



$$Na_2CO_3 = 2Na^+ + CO_3^{2-} \quad \text{şi}$$

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftharpoons HCO_3^- + OH^-$$

astfel că în soluţia amestecului de NaOH + Na_2CO_3 se găsesc ioni de OH^- proveniţi din disocierea totală a NaOH cît şi ioni de OH^- proveniţi din hidroliza Na_2CO_3. Aceştia din urmă sînt în cantitate echivalentă cu jumătate din cantitatea de carbonat de sodiu din amestec, cealaltă jumătate găsindu-se sub formă de ioni HCO_3^-.

Prin titrare cu soluţie de acid clorhidric se vor neutraliza în primul rînd ionii OH^- din soluţie. Cînd în soluţie

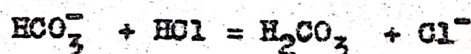
vor rămînea numai ionii HCO_3^-, concentrația în ioni de H^+ şi respectiv pH-ul soluţiei vor fi:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} = \sqrt{3{,}72.10^{-7}.5{,}73.10^{-11}} = 4{,}62.10^{-9}$$

$$pH = 8{,}34$$

Deci titrarea ionilor OH^- alături de ionii HCO_3^- se poate efectua în prezența fenolftaleinei pînă la roz slab, faţă de o soluţie de comparaţie care conține bicarbonat de sodiu pur. Adăugarea acidului trebuie făcută pe încet şi agitînd slab soluţia pentru a împiedica, pe de o parte, pierderile de CO_2 datorite reacţiei acidului cu bicarbonatul şi, pe de altă parte, carbonatarea NaOH de către CO_2 din atmosferă, ceea ce ar putea duce la erori mari.

După ce ionii OH^- au fost titraţi (decolorarea soluţiei pînă la roz slab) ionii HCO_3^- se titrează în continuare pînă la acid carbonic liber, după reacţia:



$$HCO_3^- + HCl = H_2CO_3 + Cl^-$$

In acest caz, la echivalenţă concentraţia ionilor de H^+ şi respectiv pH-ul soluţiei vor fi:

$$[H^+] = \sqrt{K_1 . C} = \sqrt{3{,}72.10^{-7}.5.10^{-2}} = 1{,}36.10^{-4} \text{ şi}$$

$$pH = 3{,}87$$

S-a presupus că la sfîrşitul titrării concentrația în H_2CO_3 este 5.10^{-2} M. Titrarea ionilor HCO_3^- se poate efectua în prezența metiloranjului la rece, folosind o soluţie de comparație saturată cu CO_2 şi conţinînd aceeaşi cantitate de NaCl ca şi la soluţia titrată. Se poate titra şi fără soluţie de comparaţie, dacă după virajul metiloranjului în galben-portocaliu, se fierbe soluția 2-3 minute pentru a elimina CO_2, apoi se răceşte şi, dacă culoarea a redevenit galbenă,

se continuă titrarea pînă la trecerea din nou în galben-portocaliu.

Presupunînd că la titrarea în prezența fenolftaleinei s-au utilizat n_1 ml soluție de HCl, iar la titrarea în prezența metiloranjului s-au utilizat n_2 ml soluție de HCl, rezultă că pentru titrarea numai a NaOH din amestec s-au folosit (n_1-n_2) ml soluție de HCl, iar pentru titrarea Na_2CO_3 din amestec s-au folosit 2 n_2 ml soluție de HCl.

<u>Modul de lucru</u>.

Din amestecul de analizat se prepară o soluție aproximativ 0,1 N cîntărind la balanța analitică în jurul a 4 g amestec pentru un litru de soluție. Amestecul se aduce în flacon cotat cu apă distilată proaspăt fiartă și răcită (pentru a elimina CO_2 dizolvat care reacționează cu NaOH trecîndu-l în carbonat), se dizolvă, se completează conținutul flaconului la semn cu apă distilată fiartă și răcită și se omogenizează bine soluția.

Din această soluție se măsoară cu o pipetă 25 ml într-un flacon conic, se adaugă 2-3 picături de fenolftaleină și se titrează încet, cu o soluție titrată 0,1 N de acid clorhidric agitînd slab soluția pînă la culoarea roz slab, identică cu cea a soluției de comparație cu bicarbonat de sodiu pur.

Se adaugă 1-2 picături de metiloranj și se titrează în continuare cu aceeași soluție de acid clorhidric pînă la culoarea galben-portocaliu. Se fierbe soluția 2-3 minute, se răcește și, dacă a redevenit galbenă, se titrează în continuare pînă la galben-portocaliu.

<u>Calculul rezultatelor</u>.

Conținutul procentual de NaOH și Na_2CO_3 din amestecul analizat se calculează cu relațiile:

$$NaOH\ \% = \frac{(n_1 - n_2)\ T \cdot 39{,}997 \cdot V}{36{,}461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

$$Na_2CO_3\% = \frac{2n_2 \cdot T \cdot 52{,}994 \cdot V}{36{,}461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cîntărită (g).

V = volumul de soluție de amestec preparat (ml).

n_3 = volumul de soluție de amestec luat pentru o titrare (ml).

n_1 = volumul de soluție de HCl utilizat la titrarea în prezența fenolftaleinei (ml).

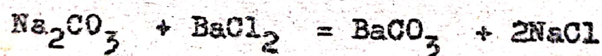
n_2 = volumul de soluție de HCl utilizat la titrarea în prezența metiloranjului (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

<u>Metoda Winkler</u>.

Metoda se bazează pe titrarea NaOH din amestec cu o soluție titrată de HCl, după ce Na_2CO_3 a fost precipitat sub formă de $BaCO_3$, prin adăugarea de soluție de $BaCl_2$ în exces.

Au loc reacțiile:



$$Na_2CO_3 + BaCl_2 = BaCO_3 + 2NaCl$$



$$NaOH + HCl = NaCl + H_2O$$

Se folosește ca indicator fenolftaleina, pentru ca titrarea să se termine la pH mai mare decît 7, deoarece sub acest pH, $BaCO_3$ se dizolvă sub acțiunea acidului clorhidric, producînd erori în plus. Acidul clorhidric se adaugă pe încet și agitînd slab pentru a evita dizolvarea $BaCO_3$ cu pierderi de CO_2 în atmosferă, cît și dizolvarea CO_2 din atmosferă care ar reacționa cu NaOH trecîndu-l în Na_2CO_3 ; acesta precipită ca $BaCO_3$ și se vor obține rezultate mai mici.

Na_2CO_3 din amestec nu se dozează direct ci se titrează cu o soluţie de HCl suma NaOH + Na_2CO_3 (alcalinitatea totală) în prezenţa metiloranjului. Cantitatea de Na_2CO_3 se obţine prin diferenţă.

Dacă pentru titrarea NaOH din soluţie s-au folosit n_2 ml soluţie de HCl, iar pentru titrarea alcalinităţii totale dintr-un volum egal de soluţie de analizat s-au folosit n_1 ml soluţie de HCl, atunci pentru titrarea numai a Na_2CO_3 s-au folosit $(n_1 - n_2)$ ml soluţie HCl.

Modul de lucru.

Soluţia de analizat se prepară ca şi în cazul utilizării metodei precedente (Warder), cîntărind aproximativ 5 g amestec pentru un litru.

Din soluţia obţinută se măsoară 25 ml într-un pahar conic, se adaugă 1-2 picături metiloranj şi se titrează cu o soluţie 0,1 N de acid clorhidric pînă la galben-portocaliu. Se fierbe 2-3 minute şi, dacă după răcire culoarea soluţiei a redevenit galbenă, se titrează în continuare cu soluţia de HCl pînă la galben-portocaliu.

Din soluţia de analizat se măsoară o altă probă de 25 ml, se tratează cu soluţie 10% $BaCl_2$ (cantitatea de soluţie de $BaCl_2$ se calculează din alcalinitatea totală), se adaugă încă 1-2 ml soluţie de $BaCl_2$, se aduce la fierbere, se răceşte, se adaugă 2-3 picături fenolftaleină şi se titrează cu soluţie 0,1 N de acid clorhidric, adăugat pe începtul şi agitînd uşor, pînă la decolorarea soluţiei.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de NaOH şi Na_2CO_3 din proba analizată se calculează cu relaţiile:

$$NaOH\ \% = \frac{n_2 \cdot T \cdot 39{,}997 \cdot V}{36{,}461 \cdot n_a \cdot A} \cdot 100$$

$$Na_2CO_3\ \% = \frac{(n_1 - n_2) \cdot T \cdot 52{,}994 \cdot V}{36{,}461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cîntărită (g).

V = volumul de soluție de analizat obținut (ml).

n_3 = volumul de soluție de analizat luat pentru titrare (ml).

n_1 = volumul de soluție de HCl folosit la titrarea alcalinității totale (titrare în prezența metiloranjului) (ml).

n_2 = volumul de soluție de HCl folosit pentru titrarea NaOH, după precipitare cu $BaCl_2$ (titrare în prezența fenolftaleinei) (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

2.11. ANALIZA AMESTECULUI DE Na_2CO_3 ŞI $NaHCO_3$.

Această analiză este necesară în cursul calcinării bicarbonatului de sodiu pentru a fi trecut în carbonat de sodiu în procesul de obținere a sodei, precum şi la analiza sodei calcinate.

Cea mai utilizată metodă pentru determinarea Na_2CO_3 şi a $NaHCO_3$ din amestecul lor este metoda Warder (analoagă cu metoda cu acelaşi nume, de la analiza amestecului de NaOH şi Na_2CO_3).

Metoda se bazează pe titrarea carbonatului cu acid clorhidric pînă la bicarbonat, după reacția:



$$Na_2CO_3 + HCl = NaHCO_3 + NaCl$$

folosind fenolftaleina ca indicator, deoarece pH-ul la echivalență este 8,34 (vezi "analiza amestecului de NaOH şi Na_2CO_3" p.137) şi apoi, titrarea pe aceeaşi probă a bicarbonatului

format şi a celui existent iniţial în amestec, după reacţia:



$$NaHCO_3 + HCl = H_2CO_3 + NaCl,$$

folosind metiloranjul ca indicator, deoarece pH-ul la echivalenţă este 3,87 (vezi indicaţia de mai sus şi p.138)

Dacă la titrarea în prezenţa fenolftaleinei s-au folosit n_1 ml soluţie de acid, atunci pentru titrarea întregii cantităţi de carbonat s-au folosit 2 n_1 ml soluţie de acid. Dacă la titrarea în prezenţa metiloranjului s-au folosit n_2 ml soluţie de acid, atunci pentru titrarea numai a bicarbonatului existent iniţial în amestec s-au folosit $(n_2 - n_1)$ ml soluţie de acid.

Modul de lucru.

Se cîntăresc din amestecul de analizat, în funcţie de conţinutul aproximativ de $NaHCO_3$, între 5 şi 6 g pentru un litru de soluţie. Proba cîntărită se aduce,cu apă distilată proaspăt fiartă şi răcită, într-un flacon cotat, se dizolvă, se completează la semn cu apă fiartă şi răcită şi se agită bine pentru omogenizare. Se măsoară într-un flacon conic 25 ml din soluţia obţinută, se adaugă 1-2 picături fenolftaleină şi se titrează încet şi agitînd slab, cu soluţie 0,1 N de acid clorhidric pînă la decolorarea soluţiei (mai exact pînă la roz slab faţă de o probă de comparaţie cu $NaHCO_3$ pur).

Se introduc apoi 1-2 picături metiloranj şi se titrează în continuare cu o soluţie de acid clorhidric pînă la galben-portocaliu, se fierbe 2-3 minute, se răceşte şi, dacă soluţia redevine galbenă, se titrează în continuare pînă la galben-portocaliu.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de Na_2CO_3 şi $NaHCO_3$ se calculează cu relaţiile:

$$Na_2CO_3\% = \frac{2n_1 \cdot T \cdot 52,994 \cdot V}{36,561 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

$$NaHCO_3\% = \frac{(n_2 - n_1)\ T \cdot 84,007 \cdot V}{36,461 \cdot n_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

A = cantitatea de probă cîntărită (g)

V = volumul de soluţie de analizat preparată (ml)

n_3 = volumul de soluţie de analizat luat pentru o titrare (ml)

n_1 = volumul de soluţie de HCl folosit la titrarea în prezenţa fenolftaleinei (ml).

n_2 = volumul de soluţie de HCl folosit la titrarea în prezenţa metiloranjului (ml).

T = titrul soluţiei de HCl (g/ml).

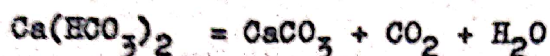
Observaţie. Dacă titrarea în prezenţa fenolftaleinei se conduce pînă la decolorarea soluţiei, erorile sînt destul de mari ($\approx$ 2%). De aceea este mai recomandabil să se folosească o soluţie de comparaţie, aproximativ 0,1 N în $NaHCO_3$ pur, în care se introduc 1-2 picături de fenolftaleină. Titrarea se conduce pînă cînd intensitatea culorii soluţiei este identică cu cea a soluţiei de comparaţie.

2.12. DETERMINAREA DURITATII APEI.

Prin duritatea apei se înţelege conţinutul de săruri de calciu şi magneziu care se găsesc în apă. Determinarea durităţii apei este necesară, deoarece sărurile de calciu şi magneziu se pot depune pe pereţii sau pe ţevile cazanelor la fierberea şi evaporarea apei, formînd "piatra de cazan", pot produce defecte la finisarea produselor textile etc.

Duritatea apei se exprimă în grade de duritate. Un grad de duritate corespunde la 10 mg CaO/l (grade germane) sau la 10 mg $CaCO_3$/l (grade franceze).

<u>Duritatea temporară</u> este constituită din bicarbonații de calciu și magneziu, care la fierbere trec în carbonați, precipitînd:



$$Ca(HCO_3)_2 = CaCO_3 + CO_2 + H_2O$$



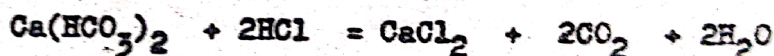
$$Mg(HCO_3)_2 = MgCO_3 + CO_2 + H_2O$$

Celelalte săruri de calciu și magneziu (cloruri, sulfați etc.) constituie <u>duritatea permanentă</u>.

Totalitatea sărurilor de calciu și magneziu, respectiv suma durității temporare și a durității permanente, constituie <u>duritatea totală</u> a apei.

<u>Determinarea durității temporare</u>.

Duritatea datorită bicarbonaților alcalino-pămîntoși se determină prin titrare cu soluție titrată de acid clorhidric. Au loc reacțiile:



$$Ca(HCO_3)_2 + 2HCl = CaCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$



$$Mg(HCO_3)_2 + 2HCl = MgCl_2 + 2CO_2 + 2H_2O$$

Ca indicator se folosește metiloranjul.

<u>Modul de lucru</u>.

Se măsoară cu o pipetă 100 ml din apa de analizat, într-un flacon conic de 300 ml, se introduc 1-2 picături soluție 0,1 % metiloranj și se titrează cu o soluție 0,1 N de acid clorhidric pînă la virajul indicatorului în portocaliu. Se fierbe apoi 2-3 minute, se răcește și, dacă culoarea soluției a redevenit galbenă, se titrează în continuare pînă la portocaliu.

Calculul durității temporare.

Duritatea temporară în mg CaO la litru de apă analizată se calculează cu relația:

$$\text{mg CaO/l} = \frac{n \cdot T \cdot 1000 \cdot 1000 \cdot 28{,}04}{36{,}461 \cdot V}$$

în care:

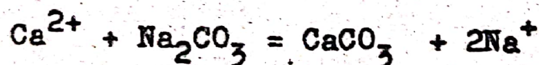
V = volumul de apă de analizat luat pentru o determinare (ml).

n = volumul de soluție titrată de HCl folosit la titrare (ml).

T = titrul soluției de HCl (g/ml).

Determinarea durității totale.

Duritatea totală se determină printr-o metodă indirectă. După ce apa de analizat a fost titrată cu soluție de acid clorhidric în prezență de metiloranj și fiartă 2-3 minute pentru eliminarea CO_2, din soluția obținută se precipită ionul de Ca^{2+} cu carbonat de sodiu și ionul Mg^{2+} cu hidroxid de sodiu, după reacțiile:



$$Ca^{2+} + Na_2CO_3 = CaCO_3 + 2Na^+$$



$$Mg^{2+} + 2NaOH = Mg(OH)_2 + 2Na^+$$

Pentru precipitare se folosește o soluție 0,1 N de NaOH + Na_2CO_3, așa numita leșie, care e 0,025 N în NaOH și 0,075 N în Na_2CO_3 și care conține deci 4 g Na_2CO_3 anhidru și 1 g NaOH într-un litru. Alcalinitatea totală a leșiei se determină prin titrare cu o soluție titrată de acid clorhidric, folosind metiloranjul ca indicator și se exprimă în mg CaO la mililitrul de soluție.

Leșia se adaugă în exces și apoi se titrează cu soluție de acid clorhidric, folosind metiloranjul ca indicator.

Modul de lucru.

Prepararea soluției de leșie. Se cîntăresc la balanța

tehnică 4 g Na_2CO_3 anhidru şi 1 g NaOH şi se dizolvă în aproximativ 1 litru de apă distilată. Soluţia obţinută se omogenizează.

Intr-un flacon conic de 300 ml se măsoară cu o pipetă 25 ml din soluţia de leşie, se diluează la aproximativ 50 ml, se adaugă 1-2 picături de metiloranj şi se titrează cu soluţie 0,1 N de HCl pînă la virajul indicatorului în portocaliu. Se fierbe 2-3 minute, se răceşte şi, dacă culoarea a redevenit galbenă, se continuă titrarea cu soluţie de acid clorhidric pînă la portocaliu.

Titrul soluţiei de leşie în mg CaO/ml se calculează cu relaţia:

$$T_1 = \frac{n \cdot T \cdot 28,04 \cdot 1000}{n_1 \cdot 36,461} \text{ mg CaO/ml.}$$

în care:

n = volumul de soluţie de HCl utilizat la titrare (ml).

T = titrul soluţiei de acid clorhidric (g/ml).

n_1 = volumul de leşie titrat (ml).

Determinarea durităţii totale. Soluţia rezultată de la determinarea durităţii temporare (titrată pînă la portocaliu faţă de metiloranj) se fierbe din nou 2-3 minute pentru eliminarea CO_2 rezultat în urma titrării. Se lasă să se răcească puţin, apoi se tratează cu 25 ml leşie, se încălzeşte la 70-80°C timp de 4-5 minute şi după răcire se aduce într-un flacon cotat de 250 ml. Se completează la semn cu apă distilată şi se omogenizează. Soluţia obţinută se filtrează printr-un filtru uscat, într-un pahar uscat, înlăturîndu-se primii 5-10 ml filtrat. Din filtrat se măsoară cu o pipetă 100 ml într-un flacon conic şi se titrează excesul de leşie ca la determinarea titrului acesteia.

Calculul durității totale

Duritatea totală se calculează cu relația;

$$D = (n_1T_1 - \frac{n_2T_2 \cdot 28,04 \cdot V_1 \cdot 1000}{36,461 \cdot V_2}) \frac{1000}{n_3} \text{ mgCaO/l.}$$

în care:

n_1 = volumul de leșie introdus pentru precipitarea Ca^{2+} și Mg^{2+} (ml).

T_1 = titrul leșiei în mg CaO/ml.

n_2 = volumul de soluție de HCl utilizat pentru titrarea excesului de leșie (ml).

T_2 = titrul soluției de HCl în g HCl/ml.

V_1 = volumul flaconului cotat în care s-a adus apa, după precipitare (ml).

V_2 = volumul de soluție în care s-a titrat excesul de leșie (ml).

n_3 = volumul de apă luat în lucru, înainte de precipitare (ml).

Observații.

Duritatea totală a apei se mai poate determina prin titrarea ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} cu complexon III sau cu soluție de săpun.

Duritatea permanentă a apei se calculează prin diferență între duritatea totală și duritatea temporară.

In calculele de mai sus, duritatea s-a exprimat în mgCaO într-un litru de apă. Se vede ușor că pentru a o exprima în grade germane, rezultatele trebuie împărțite prin 10.

Pentru a exprima duritatea în grade franceze, în relațiile de calcul de mai sus, în loc de 28,04 (echivalentul gram al CaO) se pune 50,04 (echivalentul gram al $CaCO_3$) și rezultatul se împarte prin 10.

Calculul durității totale

Duritatea totală se calculează cu relația:

$$D = \left(n_1T_1 - \frac{n_2T_2 \cdot 28,04 \cdot V_1 \cdot 1000}{36,461 \cdot V_2}\right) \frac{1000}{n_3} \text{ mgCaO/l.}$$

în care:

n_1 = volumul de leșie introdus pentru precipitarea Ca^{2+} și Mg^{2+} (ml).

T_1 = titrul leșiei în mg CaO/ml.

n_2 = volumul de soluție de HCl utilizat pentru titrarea excesului de leșie (ml).

T_2 = titrul soluției de HCl în g HCl/ml.

V_1 = volumul flaconului cotat în care s-a adus apa, după precipitare (ml).

V_2 = volumul de soluție în care s-a titrat excesul de leșie (ml).

n_3 = volumul de apă luat în lucru, înainte de precipitare (ml).

Observații.

Duritatea totală a apei se mai poate determina prin titrarea ionilor Ca^{2+} și Mg^{2+} cu complexon III sau cu soluție de săpun.

Duritatea permanentă a apei se calculează prin diferență între duritatea totală și duritatea temporară.

In calculele de mai sus, duritatea s-a exprimat în mgCaO într-un litru de apă. Se vede ușor că pentru a o exprima în grade germane, rezultatele trebuie împărțite prin 10.

Pentru a exprima duritatea în grade franceze, în relațiile de calcul de mai sus, în loc de 28,04 (echivalentul gram al CaO) se pune 50,04 (echivalentul gram al $CaCO_3$) și rezultatul se împarte prin 10.

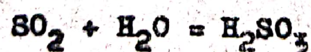
Pentru a transforma gradele germane în grade franceze, rezultatul se amplifică cu raportul $\frac{50,04}{28,04} = 1,785$.

Pentru a transforma gradele franceze în grade germane, rezultatul se amplifică cu raportul $\frac{28,04}{50,04} = 0,5603$.

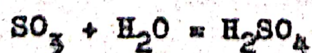
2.13. Determinarea acidului sulfuros și a acidului sulfuric din amestecul lor

Această problemă se pune la fabricarea acidului sulfuric prin metoda de contact. După reactorul de conversie, se determină conținutul de bioxid și trioxid de sulf din gaze (exprimat în procente volumetrice sau în grame la litru). Pentru aceasta, bioxidul și trioxidul de sulf dintr-un volum exact măsurat de gaze, se dizolvă într-un volum determinat de apă distilată, iar în soluția obținută se dozează, prin metode volumetrice potrivite, conținutul de bioxid și trioxid de sulf, care apoi se raportează la volumul de gaz analizat.

In această lucrare se discută unele posibilități de dozare a bioxidului și trioxidului de sulf după dizolvarea lor în apă distilată. In aceste condiții, în soluție se găsește acidul sulfuros și acidul sulfuric, deoarece la dizolvarea oxizilor au loc reacțiile:



$$SO_2 + H_2O = H_2SO_3$$



$$SO_3 + H_2O = H_2SO_4$$

a) Dozarea acidului sulfuros și acidului sulfuric printr-o metodă acidimetrică.

Pentru titrarea acidimetrică trebuie ținut seama de faptul că acidul sulfuros este un acid bibazic cu $K_1 = 1,72.10^{-2}$ și $K_2 = 6,24.10^{-8}$.

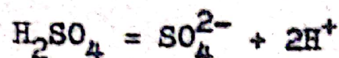
Aceasta înseamnă că în soluție el se găsește disociat

numai pînă la ionul HSO_3^- :



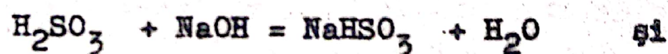
$$H_2SO_3 \rightleftharpoons HSO_3^- + H^+$$

In același timp, acidul sulfuric este un acid bibazic cu $K_2 = 1,2.10^{-2}$, deci în soluție se găsește disociat practic complet:

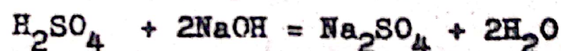


$$H_2SO_4 = SO_4^{2-} + 2H^+$$

La titrare cu soluția de hidroxid alcalin, se neutralizează întîi ionii H^+ proveniți din disocierea acidului sulfuros pînă la prima treaptă de disociere și ionii H^+ proveniți din disocierea acidului sulfuric. Se poate considera că au loc următoarele reacții de neutralizare:



$$H_2SO_3 + NaOH = NaHSO_3 + H_2O \quad \text{și}$$



$$H_2SO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Se obține astfel primul punct de echivalență, la care concentrația ionilor de H^+ și respectiv pH-ul se calculează după relația cunoscută de la titrarea acizilor polivalenți:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} = \sqrt{1,72.10^{-2}.6,24.10^{-8}} = 3,28.10^{-5}$$

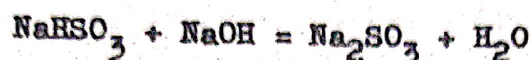
pH = 4,48.

Pentru a sesiza acest punct de echivalență, se poate folosi ca indicator fie metiloranjul, pînă la schimbarea culorii soluției în galben, fie verdele de bromcrezol (intervalul de viraj 4,0-5,9: culoare de aciditate galben, culoarea de bazicitate albastru) pînă la schimbarea culorii soluției din galben în verde.

Titrarea pînă la acest punct este destul de precisă deoarece:

$$\frac{K_1}{K_2} > 10^4 ; \quad \frac{1,72.10^{-2}}{6,24.10^{-8}} \approx 2,75.10^5$$

Dacă soluția se titrează mai departe cu hidroxid alcalin, are loc neutralizarea ionului HSO_3^- pînă la sulfit neutru. Se poate considera că are loc reacția:



$$NaHSO_3 + NaOH = Na_2SO_3 + H_2O$$

obținîndu-se al doilea punct de echivalență, la care concentrația ionilor de H^+ și respectiv pH-ul se calculează cu relația cunoscută de la titrarea acizilor slabi monovalenți, cu baze tari:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{P_w \cdot K_2}{C}} = \sqrt{\frac{10^{-14} \cdot 6{,}24.10^{-8}}{5.10^{-2}}} = 1{,}12.10^{-10} \quad \text{și}$$

$$pH = 9{,}95$$

Pentru a pune în evidență acest punct de echivalență se poate folosi ca indicator timolftaleina (interval de viraj 9,4-10,6; culoare de aciditate, incolor, culoare de bazicitate, albastră) pînă la colorarea soluției în albastru deschis, folosind o soluție de comparație (0,05 N în Na_2SO_4 și în Na_2SO_3).

Este evident că volumul soluției de hidroxid folosit pentru titrarea sulfitului acid pînă la sulfit neutru, este egal cu volumul necesar pentru titrarea acidului sulfuros pînă la sulfit acid. Dacă la titrarea pînă la primul punct de echivalență se folosesc n_1 ml soluție de hidroxid (se titrează tot acidul sulfuric și acidul sulfuros pînă la sulfit acid), iar pînă la cel de al doilea punct n_2 ml (se titrează tot acidul sulfuric și acidul sulfuros pînă la sulfit neutru), atunci pentru titrarea numai a acidului sulfuros sînt necesari $2(n_2-n_1)$ ml soluție de hidroxid, iar pentru titrarea acidului sulfuric, $(2\,n_1-n_2)$ ml soluție de hidroxid.

Modul de lucru.

Din soluția amestecului celor doi acizi se măsoară cu o biuretă sau cu o pipetă (mai puțin recomandabil, soluția fiind

corosivă, iritantă) un astfel de volum încît să se titreze cu 20-25 ml soluţie de hidroxid de sodiu titrată, aproximativ 0,1 N.

Se adaugă 1-2 picături soluţie de metiloranj şi se titrează cu soluţia de hidroxid pînă la schimbarea culorii soluţiei în galben. Intr-o a doua probă, cu acelaşi volum ca prima, se introduc 2-3 picături timolftaleină şi se titrează cu soluţia de hidroxid pînă la culoarea albastră faţă de proba de comparaţie.

Calculul rezultatelor determinării.

Conţinutul de bioxid de sulf şi de trioxid de sulf, în grame la litrul de soluţie de analizat, se calculează cu relaţiile:

$$SO_2\ (g/l) = \frac{2(n_2-n_1)\ T.32,04.1000}{39,997.n}$$

$$SO_3\ (g/l) = \frac{(2\ n_1-n_2)\ T.40,04.1000}{39,997.n}$$

în care:

n = volumul de soluţie de analizat măsurat pentru o titrare (ml).

T = titrul soluţiei de hidroxid (g/ml).

n_1 = volumul de soluţie de hidroxid folosit la titrarea în prezenţa metiloranjului (ml).

n_2 = volumul de soluţie de hidroxid folosit la titrarea în prezenţa timolftaleinei (ml).

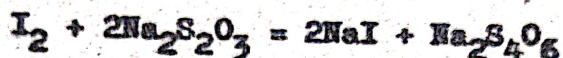
b) Dozarea acidului sulfuros şi a acidului sulfuric printr-o metodă acidimetrică-iodometrică

Acidul sulfuros poate fi determinat printr-o metodă bazată pe oxidarea lui la acid sulfuric utilizînd ca oxidant o soluţie de iod titrată.



$$H_2SO_3 + I_2 + H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

Viteza acestei reacţii fiind mică, mai ales cînd concentraţiile reactanţilor devin mici în urma titrării, este preferabilă o metodă indirectă, prin care soluţia cu acid sulfuros se tratează cu un exces de soluţie de iod, apoi excesul de iod se titrează cu o soluţie titrată de tiosulfat de sodiu:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Acidul sulfuros împreună cu acidul sulfuric se determină pe o altă probă prin titrarea cu hidroxid alcalin fie pînă la primul punct de echivalenţă, fie pînă la cel de al doilea punct de echivalenţă (vezi metoda a).

<u>Modul de lucru.</u>

O probă de soluţie conţinînd cei doi acizi se titrează cu soluţia titrată de hidroxid alcalin (NaOH) prin una din variantele indicate la metoda a (vezi mai sus).

O altă probă, cu acelaşi volum, se introduce în 40-50 ml soluţie titrată, exact măsurată, de iod. Se titrează soluţia obţinută, cu o soluţie titrată de tiosulfat de sodiu pînă la culoare galben deschis, se introduc 1-2 ml soluţie 1% amidon şi se titrează în continuare pînă la decolorare.

<u>Calculul rezultatelor determinării.</u>

Propunem ca relaţiile de calcul pentru conţinutul de bioxid de sulf şi de trioxid de sulf prin această metodă să fie deduse de studenţi.

<u>Observaţie.</u> Cunoscînd volumul de gaz luat în lucru şi volumul de soluţie de acid sulfuric şi acid sulfuros obţinut, cu datele obţinute prin oricare din cele două metode descrise, se poate calcula procentul volumetric de SO_2 şi SO_3 din gazul analizat.

IV.3. VOLUMETRIA PRIN REACTII DE OXIDO-REDUCERE.

3.1. Generalități.

Reacțiile de oxido-reducere (redox) sînt reacțiile care se petrec cu schimb de electroni.

Considerînd reacția:

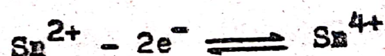


$$2Fe^{3+} + Sn^{2+} \rightleftharpoons 2Fe^{2+} + Sn^{4+}$$

se observă că ionul Fe^{3+} s-a transformat în ion Fe^{2+} deci a primit un electron, s-a redus, iar ionul Sn^{2+} s-a transformat în ion Sn^{4+}, deci a cedat doi electroni, s-a oxidat. Reacția aceasta poate fi considerată ca fiind rezultatul a două reacții, una de reducere a ionului Fe^{3+} și cealaltă de oxidare a ionului Sn^{2+}:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$Sn^{2+} - 2e^- \rightleftharpoons Sn^{4+}$$

și care se desfășoară astfel încît numărul de electroni cedați de substanța reducătoare este egal cu numărul de electroni primiți de substanța oxidantă.

La o reacție redox participă întotdeauna două sisteme: un sistem oxidant și unul reducător.

Dacă în soluția unui sistem redox se introduce un electrod inert, între acesta și soluție se stabilește o diferență de potențial a cărei valoare este dată de relația lui Nernst (1889):

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]}$$

în care:

E_o este potențialul redox al sistemului respectiv (diferența de potențial între electrod și soluție cînd $[ox] = [red]$ și tăria ionică a soluției este nulă);

R - constanta gazelor;

T - temperatura absolută;

n - numărul de electroni pe care îi primeşte forma oxidantă pentru a trece la forma redusă;

F - un faraday (96.496 coulombi);

ln - logaritm natural (baza e);

[ox] şi [red] reprezintă concentraţia formei oxidate şi respectiv a formei reduse a sistemului.

Inlocuind în relaţia de mai sus valorile constantelor, trecînd la logaritmi zecimali şi considerînd temperatura $T = 293,16^{\circ} K$ ($20^{\circ}C$) se obţine relaţia:

$$E = E_{o} + \frac{0,058}{n} \log \frac{[ox]}{[red]}$$

Dacă sistemul redox este ireversibil, în expresia potenţialului, în locul concentraţiei formei care nu participă la reacţie se pune valoarea 1.

Pentru sistemele redox la care participă şi ioni de H^{+}, în expresia potenţialului intră şi concentraţia acestora. De exemplu pentru sistemul $MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$, avem:

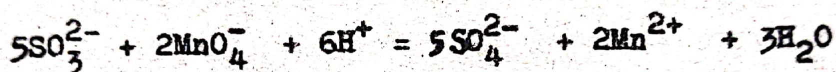
$$E = E_{o} + \frac{0,058}{5} \log \frac{[MnO_4^-]}{[Mn^{2+}]} [H^+]^8$$

Se poate observa că, păstrînd celelalte mărimi constante, potenţialul unui sistem, deci şi potenţialul normal redox, depinde mult de concentraţia ionilor de H^{+}, deci de pH-ul soluţiei. Valoarea potenţialului sistemului precum şi a potenţialului redox normal, în condiţiile concrete de lucru se numeşte potenţial aparent, respectiv potenţial normal aparent şi depinde de valoarea pH-ului soluţiei, de prezenţa altor electroliţi, precum şi de concentraţiile efective ale celor două forme ale sistemului.

Potențialele redox normale date în diverse tabele sînt de fapt potențialele normale aparente, deoarece ele au fost determinate în diferite condiții concrete de lucru (indicate de obicei în tabele) și nu la tăria ionică nulă sau la pH=0.

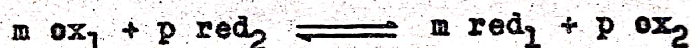
Este evident că, cu cît un sistem redox are un potențial redox normal mai mare, sistemul respectiv este mai oxidant și invers.

In general reacțiile redox sînt reacții reversibile, cu excepția arderilor și a reacției de oxidare a sulfiților la sulfați cu permanganat:



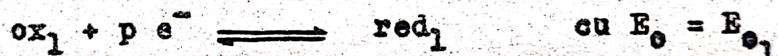
$$5SO_3^{2-} + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5SO_4^{2-} + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

Considerînd o reacție redox generală de forma:



$$m\ ox_1 + p\ red_2 \rightleftharpoons m\ red_1 + p\ ox_2$$

la care cele două sisteme participante sînt:



$$ox_1 + p\ e^- \rightleftharpoons red_1 \qquad cu\ E_o = E_{o_1}$$



$$ox_2 + m\ e^- \rightleftharpoons red_2 \qquad cu\ E_o = E_{o_2}$$

atunci constanta de echilibru a reacției este:

$$K = \frac{[red_1]^m [ox_2]^p}{[ox_1]^m [red_2]^p}$$ și este dată de relația:

$$K = 10^{\frac{mp\ (Eo_1 - Eo_2)}{0{,}058}}$$

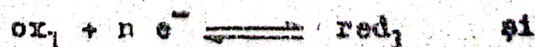
în care m.p este numărul total de electroni schimbați în cursul reacției redox.

In cazul unei reacții redox de forma:



$$ox_1 + red_2 \rightleftharpoons red_1 + ox_2$$

la care cele două sisteme sînt:



$$ox_1 + n\ e^- \rightleftharpoons red_1 \qquad și$$



$$ox_2 + n\,e^- \rightleftharpoons red_2$$

atunci constanta de echilibru a reacţiei este:

$$K = 10^{\frac{n\,(E_{o_1} - E_{o_2})}{0,058}}$$

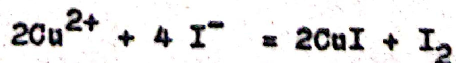
deoarece numărul total de electroni schimbaţi este n şi nu n^2, cum ar putea rezulta din particularizarea relaţiei precedente.

Se vede deci că valoarea constantei de echilibru este cu atît mai mare, deci echilibrul este cu atît mai deplasat spre dreapta, cu cît diferenţa între potenţialele normale redox ale celor două sisteme este mai mare şi cu cît numărul de electroni care se schimbă este de asemenea mai mare.

Pentru ca o reacţie redox să poată fi utilizată în volumetrie, este necesar ca ea să fie o reacţie practic totală, să se desfăşoare cu o viteză suficient de mare şi să se poată uşor sesiza momentul echivalenţei.

Prima condiţie este îndeplinită dacă cele două sisteme participante la reacţia redox au potenţialele normale redox, în condiţiile de desfăşurare a reacţiei, cît mai diferite. In cazul în care potenţialele normale redox sînt apropiate ca valoare trebuie ca cel puţin unul dintre ele să fie modificat astfel încît diferenţa dintre ele să devină mai mare. Modificarea potenţialelor redox poate avea loc sub influenţa următorilor factori: precipitarea, formarea de complecşi şi variaţia pH-ului.

Astfel, datorită precipitării poate avea loc reacţia:



$$2Cu^{2+} + 4\,I^- = 2CuI + I_2$$

deşi potenţialul normal redox (E_o) al sistemului $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ este de 0,17 V, iar potenţialul normal redox al sistemului $3I^- \rightleftharpoons I_3^- - 2e^-$ este de 0,54 V. Stiind că sistemul cu potenţial normal redox mai mare are rol de oxidant iar

sistemul cu potențial normal redox mai mic are rol de reducător, reacția de mai sus ar trebui să se desfășoare invers și anume: iodul elementar ar trebui să oxideze Cu^{+} la Cu^{2+}, el însuși reducîndu-se la I^{-}.

Datorită precipitării ionului Cu^{+} sub formă de CuI, potențialul redox al sistemului $Cu^{2+} + e^{-} \rightleftharpoons Cu^{+}$ crește la valoarea 0,67 V, mai mare decît potențialul normal redox al celuilalt sistem participant la reacție și reacția are loc în sensul reducerii Cu^{2+} la Cu^{+} și al oxidării I^{-} la I_2.

După un mecanism asemănător acționează formarea de complecși asupra valorii potențialului. Astfel, dacă reacția între ionul Co^{2+} și albastrul de metilen nu are loc, la introducerea de KCN (singură nu decolorează albastrul de metilen) soluția de albastru de metilen se decolorează, datorită formării complecșilor $[Co(CN)_6]^{3-}$ și $[Co(CN)_6]^{4-}$, sistemul acesta avînd $E_o = -0,76$ V față de sistemul $Co^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Co^{2+}$ cu $E_o = 1,84$ V.

PH-ul influențează potențialul redox al sistemelor la care forma oxidată are oxigen în moleculă și prin reducere trece într-o formă mai săracă în oxigen sau chiar fără oxigen.

Odată cu schimbul de electroni are loc și eliminarea oxigenului sub formă de molecule de apă, la reacție luînd parte și ioni de H^{+}.

Considerînd sistemul:



$$AsO_4^{3-} + 2e^{-} + 2H^{+} \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + H_2O$$

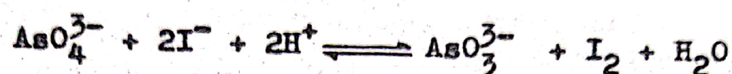
pentru care:

$$E = E_o + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[AsO_4^{3-}]\,[H^{+}]^2}{[AsO_3^{3-}]}$$

se observă că potențialul acestui sistem depinde de concentra-

ţia ionilor H^+, deci de valoarea pH-ului soluţiei şi anume, odată cu micşorarea pH-ului (creşterea concentraţiei ionilor H^+) are loc creşterea potenţialului (sistemul devine mai oxidant), iar odată cu creşterea valorii pH-ului potenţialul sistemului se micşorează (sistemul devine mai reducător).

Aşa se explică de ce reacţia:

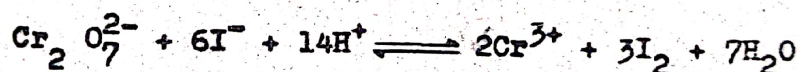


$$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ \rightleftharpoons AsO_3^{3-} + I_2 + H_2O$$

are loc în sens direct (de la stînga la dreapta) la $pH < 4{,}5$ şi în sens invers (de la dreapta la stînga) la $pH > 4{,}5$.

Pentru mărirea vitezei reacţiilor redox, ca de altfel şi a celorlalte reacţii chimice, se poate recurge la mărirea concentraţiei componentelor, la ridicarea temperaturii sau la folosirea catalizatorilor.

Reacţia:



$$Cr_2O_7^{2-} + 6I^- + 14H^+ \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 3I_2 + 7H_2O$$

decurge cu o viteză foarte mică în soluţii diluate ale componenţilor, în timp ce în soluţii concentrate are loc practic total în 5-15 minute.

Pentru mărirea vitezei reacţiei:



$$5NO_2^- + 2MnO_4^- + 6H^+ \rightleftharpoons 5NO_3^- + 2Mn^{2+} + 3H_2O$$

soluţia de $KMnO_4$ acidulată se încălzeşte la aproximativ $40^\circ C$.

Reacţia:



$$2MnO_4^- + 5C_2O_4^{2-} + 16H^+ \rightleftharpoons 2Mn^{2+} + 10CO_2 + 8H_2O$$

are loc cu viteză mică la rece, dar este catalizată de ionii Mn^{2+}. Pentru a se desfăşura cu viteză mare, soluţia de acid oxalic se încălzeşte la $70-80^\circ C$ şi, odată amorsată, reacţia are loc cu viteză mare, chiar dacă între timp soluţia se răceşte, datorită ionilor Mn^{2+} care rezultă din reacţie şi care au rol de catalizator.

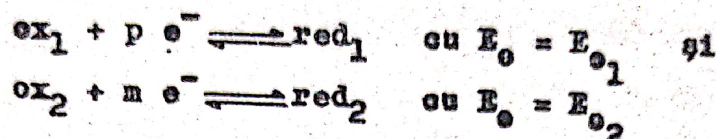
3.2. Curbe de titrare în volumetria prin reacții redox.

Să considerăm o reacție redox generală, de forma:



$$m\,ox_1 + p\,red_2 \rightleftharpoons m\,red_1 + p\,ox_2$$

în care sistemele redox sînt:



$$ox_1 + p\,e^- \rightleftharpoons red_1 \quad \text{cu } E_0 = E_{0_1} \quad \text{și}$$
$$ox_2 + m\,e^- \rightleftharpoons red_2 \quad \text{cu } E_0 = E_{0_2}$$

Pînă la punctul de echivalență potențialul se calculează cu relația lui Nernst aplicată la sistemul care se titrează, iar după punctul de echivalență, potențialul se calculează cu relația lui Nernst aplicată la sistemul cu care se face titrarea.

Dacă se titrează red_2 cu o soluție de ox_1 (titrarea unui reducător cu o soluție de oxidant), atunci, pînă la punctul de echivalență, potențialul este dat de relația:

$$E = E_{0_2} + \frac{0,058}{m} \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} \qquad (1)$$

în care $[ox_2]$ este concentrația oxidantului format în timpul titrării (se poate lua egală cu gradul de avansare a titrării), iar $[red_2]$ este concentrația reducătorului rămas netitrat (diferența între 100 și gradul de avansare a titrării). Astfel, pentru 99,9% red_2 titrat:

$$E_{99,9\%} = E_{0_2} + \frac{0,058}{m} \log \frac{99,9}{0,1} \approx E_{0_2} + \frac{0,174}{m}$$

De exemplu, la titrarea ionului Fe^{2+} în soluție 1 N de H_2SO_4 cu soluția unui oxidant:

$$E_{99,9\%} = 0,78 + 0,174 = 0,954 \text{ V}.$$

După punctul de echivalență, potențialul se calculează cu relația:

$$E = E_{o_1} + \frac{0,058}{p} \log \frac{[ox_1]}{[red_1]} \qquad (2)$$

în care $[ox_1]$ este concentrația excesului de oxidant (diferența între gradul de avansare a titrării și 100) iar $[red_1]$ este concentrația reducătorului format în timpul titrării (egală cu 100). Astfel, pentru gradul de avansare a titrării de 100,1%, excesul de oxidant este de 0,1%, iar concentrația reducătorului de 100%. Atunci:

$$E_{100,1\%} = E_{o_1} + \frac{0,058}{p} \cdot \log \frac{0,1}{100} = E_{o_1} - \frac{0,174}{p}$$

Dacă în exemplul luat mai sus, titrarea se efectuează cu o soluție de ion MnO_4^-, potențialul este:

$$E_{100,1\%} = 1,50 - \frac{0,174}{5} \approx 1,465 \text{ V.}$$

Variația de potențial (saltul de potențial) ΔE, între două puncte de pe curba de titrare situate la $\pm$ 0,1% față de punctul de echivalență este:

$$\Delta E = (E_{o_1} - E_{o_2}) - 0,174 \left(\frac{1}{m} + \frac{1}{p} \right) \text{ V.}$$

In exemplul de mai sus ΔE este de 0,511 V.

Se poate observa că saltul de potențial este cu atît mai mare cu cît diferența între potențialele redox normale ale celor două sisteme participante la titrare este mai mare și cu cît numărul de electroni schimbați este mai mare.

In mod asemănător cu cel prezentat mai sus se pot calcula potențialele în orice punct al titrării, înainte și după punctul de echivalență și eventual se poate trasa curba de titrare.

Cu totul analog se calculează potențialele înainte și după punctul de echivalență la titrarea unui oxidant cu solu-

ţia unui reducător.

Relaţia pentru calculul potenţialului la echivalenţă se obţine plecînd de la relaţiile (1) şi (2). Se ţine cont că, fie cu relaţia (1) fie cu relaţia (2) valoarea potenţialului este aceeaşi. Se amplifică relaţia (1) cu m şi relaţia (2) cu p, se adună membru cu membru relaţiile obţinute şi se restrînge logaritmul:

$$mE = mE_{o_2} + 0{,}058 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]}$$

$$pE = pE_{o_1} + 0{,}058 \log \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

$$mE + pE = (m+p)E = mE_{o_2} + pE_{o_1} + 0{,}058 \log \frac{[ox_2]}{[red_2]} \cdot \frac{[ox_1]}{[red_1]}$$

Dar la echivalenţă:

$$p \cdot [ox_1] = m \cdot [red_2] \quad \text{şi}$$

$$p \cdot [red_1] = m \cdot [ox_2]$$

Impărţind membru cu membru aceste două egalităţi obţinem:

$$\frac{[ox_1]}{[red_1]} = \frac{[red_2]}{ox_2} \quad \text{sau}$$

$$[ox_1] \cdot [ox_2] = [red_1] \cdot [red_2]$$

Comparînd acest rezultat cu fracţia de sub logaritm din relaţia de mai sus, se observă că numărătorul este egal cu numitorul, deci fracţia are valoarea 1, iar logaritmul ei are valoarea zero. Se poate scrie deci:

$$(m + p) = pE_{o_1} + mE_{o_2}$$

Rezultă pentru potenţialul la echivalenţă relaţia:

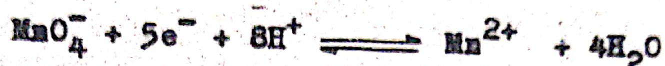
$$E = \frac{pE_{o_1} + mE_{o_2}}{m + p}$$

în care p este numărul de electroni schimbați în sistemul cu potențialul redox normal E_{o_1} iar m,numărul de electroni schimbați în sistemul cu potențialul normal E_{o_2}.

De exemplu dacă considerăm sistemele:



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$$



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$$

potențialul de echivalență la titrarea ionului Fe^{2+} cu soluția ionului MnO_4^-, în soluție 1 N de H_2SO_4 , este:

$$E = \frac{5.1,5 + 1.0,78}{5 + 1} = 1,380 \text{ V}$$

Forma curbei de titrare este prezentată în fig.18, (p. 98) curba plină.

3.3. Indicatori redox. Alegerea indicatorilor.

Indicatorii redox sînt substanțe care își modifică proprietățile în funcție de potențialul soluției, permițînd să se observe sfîrșitul unei titrări redox. Ei trebuie să îndeplinească următoarele condiții, care sînt valabile pentru orice indicator, nu numai pentru indicatorii redox:

- să funcționeze cu viteză mare;
- să fie reversibili;
- să fie suficient de sensibili, pentru a fi folosiți în cantități cît mai mici.

Indicatorii redox de culoare sînt substanțe organice care în forma oxidată au culoare diferită de a formei reduse. Funcționarea unui astfel de indicator se poate reprezenta astfel:



$$I_{ox} + n\, e^- \rightleftharpoons I_{red}$$

Expresia potențialului pentru acest sistem este:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \log \frac{I_{ox}}{I_{red}}$$

în care E_0 este potențialul redox normal al indicatorului.

Deoarece schimbarea de culoare poate fi sesizată atunci cînd există condiția:

$$\frac{10}{90} < \frac{I_{ox}}{I_{red}} < \frac{90}{10},$$

rezultă că intervalul de viraj al indicatorului este:

$$E_0 \pm \frac{0,058}{n}$$

iar mărimea acestui interval este $2 \cdot \frac{0,058}{n} = \frac{0,116}{n}$ V.

<u>Indicatorii redox reactivi ai ionilor</u> sînt combinații complexe dintre un reactiv organic și un ion de metal. Ionul metalic din complex poate fi în forma oxidată sau în forma redusă și, în funcție de aceasta, indicatorul are o culoare sau alta. Reactivul organic poate forma complex fie numai cu unul din ionii metalului, cu forma redusă sau cu cea oxidată, fie cu ambele forme.

Soluția de amidon poate fi considerată ca un indicator de acest tip. Cu iod elementar formează un compus de incluziune colorat intens în albastru, dar cu ionul I^- nu formează un astfel de compus. Intervalul de viraj al amidonului este 0,56-0,90 V.

<u>Indicatorii redox turbidimetrici sînt</u> în general substanțe anorganice care se reduc, la un anumit potențial, pînă la forma elementară, care produce o tulburare a soluției. Astfel de indicatori sînt: tetroxidul de osmiu (OsO_4), clorura aurică ($AuCl_3$), acidul selenios (H_2SeO_3) etc.

<u>Indicatori redox fluorescenți</u> sînt substanțe care, în funcție de potențialul soluției, își schimbă fluorescența în lumină ultravioletă. Dintre acești indicatori cităm: fluoresceina și α- naftoflavona utilizate în bromometrie, broma-

tometrie etc.

Alegerea indicatorilor. In titrările redox, indicatorul se alege astfel încît să-şi schimbe culoarea în momentul echivalenţei. Dacă acest lucru nu este posibil, se poate alege un indicator care să aibă intervalul de viraj cuprins în saltul de potenţial din jurul punctului de echivalenţă. De aceea este necesar să se cunoască nu numai potenţialul la echivalenţă dar şi valorile potenţialului înainte şi după punctul de echivalenţă pentru anumite grade de avansare a titrării($\pm$ 0,1%, 1% etc.).

3.4. Clasificarea metodelor volumetrice prin reacţii redox

După natura reactivului folosit, volumetria prin reacţii redox cuprinde următoarele părţi:

Permanganometria, foloseşte $KMnO_4$ şi va fi tratată mai departe.

Bicromatomeria, foloseşte ca reactiv $K_2Cr_2O_7$ cu care se pot doza prin metode directe sau indirecte: Fe^{2+}, Sn^{2+}, V(V), Mo(V), tioureea şi derivaţii ei, hidrochinona, alcoolul etilic etc.

Bromatomeria foloseşte ca reactiv $KBrO_3$ cu care se pot doza: As^{3+}, Sb^{3+}, Sn^{2+}, I^-, SCN^-, hidrazina şi derivaţii ei etc.

Iodatomeria, foloseşte ca reactiv KIO_3 cu care se pot doza: As^{3+}, Sn^{2+}, hidrazina şi derivaţii ei, glioxalul, Sb^{3+}, Hg_2^{2+}, SCN^-, etc.

Vanadometria, foloseşte ca reactiv NH_4VO_3 cu care se pot doza: Fe^{2+}, U(IV), Mo(V), As^{3+}, Sb^{3+}, SCN^-, hidrazina, glicerina, hidrochinona etc.

Cerimetria, foloseşte ca reactiv ionul Ce^{4+} cu care se

pot doza: Fe^{2+}, azotiții, As^{3+}, acidul oxalic, Ca^{2+}, SCN^-, I^-, unele zaharuri, hidrazina, hidrochinona etc.

Iodometria, folosește ca reactiv I_2 și $Na_2S_2O_3$ și va fi tratată mai departe.

Titanometria, folosește ca reactiv $TiCl_3$ cu care se pot doza: Fe^{3+}, Cu^{2+}, nitro,nitrozo- și diazoderivații, chinonele, coloranții chinoidici etc.

Se mai folosesc ca reactivi în volumetria prin reacții redox: $FeSO_4$, $NaAsO_2$, $H_2C_2O_4$, hidrazina, hidrochinona, amestecul de bromat și bromură etc.

3.5. PERMANGANOMETRIA

Folosind permanganatul ca reactiv se pot doza: Fe^{2+},Fe^{3+}, acidul oxalic și oxalații, Ca^{2+}, apa oxigenată, arseniții,Sb^{3+}, Sn^{2+}, azotiții, unele zaharuri, V tetravalent, U tetravalent, Mo pentavalent, tiocianații, MnO_2,clorații, cromații și bicromații etc.

Pentru indicarea sfîrșitului titrării se folosește autoindicarea: la concentrații mai mari de 0,05 N, un mic exces de $KMnO_4$ colorează soluția titrată în roz. In cazul soluțiilor de $KMnO_4$ mai diluate decît 0,05 N, autoindicarea nu mai este suficient de sensibilă și atunci se folosesc indicatori redox ca acidul difenilaminsulfonic, erioglaucina, albastru-xilen VS, feroina etc.

3.6. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI 0,1 N DE $KMnO_4$.

Soluția de $KMnO_4$ titrată se folosește în analiza volumetrică pentru dozarea unor reducători și oxidanți (vezi C.Liteanu Chimie analitică cantitativă, ed.V. 1969, p.333-347).

Permanganatul de potasiu este oxidant atît în soluție

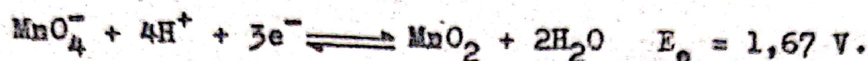
acidă cît și în soluție neutră sau alcalină. Puterea oxidantă a $KMnO_4$ scade mult odată cu creșterea pH-ului.

In mediu acid permanganatul acționează în modul următor:



$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_o = 1,5\ V\ (pH = 0).$$

In mediu slab acid:



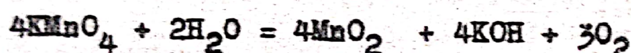
$$MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2 + 2H_2O \quad E_o = 1,67\ V.$$

In mediu alcalin:



$$MnO_4^- + e^- \rightleftharpoons MnO_4^{-2} \qquad E_o = 0,61\ V\ (KOH\ 1\ N)$$

Potențialul permanganatului în primele două cazuri este mai mare decît al oxigenului (E_o = 1,0 V) și de aceea poate avea loc reacția:



$$4KMnO_4 + 2H_2O = 4MnO_2 + 4KOH + 3O_2$$

Reacția are loc cu viteză foarte mică și este accelerată odată cu creșterea acidității sau alcalinității, cu ridicarea temperaturii, prezența luminii, a MnO_2, a Mn^{2+}, a prafului etc.

Din acest motiv nu se poate prepara direct o soluție exact 0,1 N de $KMnO_4$, deși acesta se găsește suficient de pur. Se prepară o soluție de normalitate aproximativă al cărei titru se stabilește apoi cu o substanță titrimetrică potrivită.

Stabilitatea soluțiilor de permanganat este maximă în soluție neutră, la întuneric și la temperatura obișnuită. De aceea, soluțiile de $KMnO_4$ se păstrează în sticle brune cu dop de sticlă.

Prepararea soluției 0,1 N de $KMnO_4$.

In mediu acid (pH = 0), echivalentul gram al permanganatului de potasiu este $\frac{KMnO_4}{5} = \frac{158,038}{5} = 31,607$ g.

Pentru o soluție 0,1 N de permanganat de potasiu se cîntăresc la balanța tehnică 3,2 g din acesta, se disolvă într-un litru de apă și se menține o oră pe baia de apă la fierbere. După răcire se filtrează printr-o placă de sticlă poroasă sau

printr-un strat de asbest.

Se poate lucra şi la temperatura obişnuită, dacă soluţia obţinută după dizolvarea în apă a substanţei solide se lasă 7-8 zile la întuneric, după care se filtrează în acelaşi mod.

Scopul filtrării este de a îndepărta MnO_2 format din cauza substanţelor reducătoare (grăsime pe pereţii vaselor, substanţe organice din apă etc.).

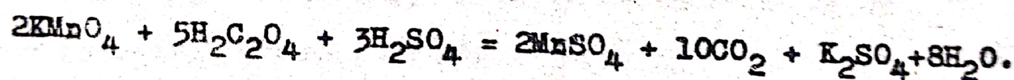
<u>Titrarea soluţiei de $KMnO_4$ (aproximativ 0,1 N)</u>.

Pentru stabilirea concentraţiei unei soluţii de permanganat se pot folosi diferite substanţe titrimetrice:

- acidul oxalic $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$, sare Mohr $FeSO_4(NH_4)_2SO_4 \cdot 6H_2O$, trioxid de arsen As_2O_3 etc.

In laborator se foloseşte de obicei acidul oxalic ce se poate obţine din comerţ cu o puritate suficientă pentru scopuri analitice.

Metoda se bazează pe oxidarea ionului $C_2O_4^{2-}$ cu $KMnO_4$ în mediu acid (pH = 0).



$$2KMnO_4 + 5H_2C_2O_4 + 3H_2SO_4 = 2MnSO_4 + 10CO_2 + K_2SO_4 + 8H_2O.$$

In această reacţie,

sistemul oxidant: $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ ($E_0 = 1,50$ V)

sistemul reducător: $C_2O_4^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons 2CO_2$ ($E_0 = -0,50$ V).

La rece reacţia se petrece cu viteză mică şi este catalizată de către ionul Mn^{2+}.

<u>Modul de lucru</u>.

Soluţia de acid oxalic cu un volum de 30-50 ml şi conţinînd 0,2-0,3 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ se tratează cu 10-15 ml soluţie de acid sulfuric 4 N, astfel ca normalitatea soluţiei după acidulare să fie 1 N, se încălzeşte la 75-80°C şi se titrează cu soluţia de $KMnO_4$ introdusă cu picătura şi agitînd după fiecare

picătură pînă la decolorarea completă a soluţiei. Cînd viteza de decolorare a soluţiei creşte suficient, tiimarea se conduce în mod obişnuit pînă cînd soluţia rămîne colorată în roz slab (cel mult o picătură în exces).

Dacă în timpul titrării soluţia se colorează în brun deschis (datorită formării de MnO_2), titrarea se repetă mărind cantitatea de soluţie de H_2SO_4.

Calculul rezultatelor.

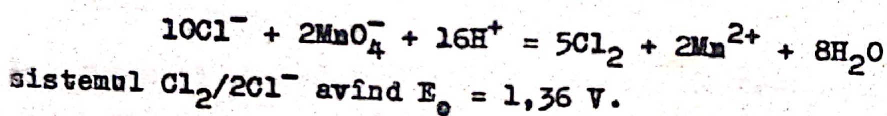
$$T = \frac{a \cdot 31,607}{n \cdot 63,033}$$ în care:

T = titrul soluţiei (g/ml)

a = cantitatea de acid oxalic titrată (g)

n = volumul soluţiei de $KMnO_4$ folosit la o titrare (ml).

Observaţii. Pentru acidularea soluţiei nu se utilizează HCl, deoarece $KMnO_4$ acţionează asupra ionilor de Cl^-,



$$10Cl^- + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5Cl_2 + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

sistemul $Cl_2/2Cl^-$ avînd E_o = 1,36 V.

Acidul sulfuric utilizat nu trebuie să conţină substanţe reducătoare. Pentru verificare, la un volum determinat de soluţie 4N de H_2SO_4 se adaugă 10 ml soluţie titrată de $KMnO_4$ şi după 2-3 ore se titrează cu soluţia titrată de acid oxalic. Se determină astfel conţinutul de $KMnO_4$ datorită substanţelor reducătoare din acid. La titrările la care se foloseşte un acid cu substanţe reducătoare, acesta se introduce în volum cunoscut şi se face corecţia de permanganat datorită substanţelor reducătoare eventual prezente.

3.7. DOZAREA PERMANGANOMETRICA A FIERULUI.

Principiul metodei.

Dozarea fierului cu permanganat în mediu acid (pH = 0), se bazează pe următoarea reacţie:



$$5Fe^{2+} + MnO_4^- + 8H^+ = 5Fe^{3+} + 4H_2O + Mn^{2+}$$

Cele două sisteme participante la reacție sînt:



$$MnO_4^- + 5e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \quad E_0 = 1,50\ V(pH = 0)$$



$$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad E_0 = 0,68\ V(pH = 0)$$

Masa echivalentă a fierului este 55,86 g.

Datorită potențialului mic al sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} față de al oxigenului ($E_0 = 1,23$ V ; $O_2 + 4H^+ + 4e \rightleftharpoons 2H_2O$) ionul Fe^{2+} este ușor oxidat de către oxigenul din aer și cel solvit. De aceea la prepararea și diluarea soluțiilor care conțin Fe^{2+} se folosește apă fiartă și răcită, în scopul îndepărtării oxigenului dizolvat.

Pentru determinări foarte precise se recomandă ca titrarea fierului să se facă sub curent de CO_2 sau introducînd în soluția de titrat puțin $NaHCO_3$ care, cu acidul din soluție, degajă CO_2 care protejează soluția de contactul cu oxigenul din aer.

Sărurile conținînd ionul Fe^{2+} hidrolizează. De aceea la dizolvarea substanțelor conținînd Fe^{2+} soluția se acidulează cu H_2SO_4. Nu se întrebuințează HNO_3 fiind el însuși oxidant. De asemenea nu se întrebuințează HCl care poate fi oxidat de către $KMnO_4$.

Prezența ionului Cl^- împiedică această dozare consumînd o parte de permanganat. Cînd din sistem nu se poate înlătura ionul Cl^- se adaugă soluției o sare manganoasă ($MnSO_4$ - Zimmerman 1882) care împiedică oxidarea Cl^- de către $KMnO_4$.

Deoarece și Fe^{3+} rezultat în urma reacției de oxidare stînjenește sesizarea punctului de echivalență (fiind colorat în galben), el poate fi complexat de exemplu cu H_3PO_4 rezultînd complexul $Fe(PO_4)_2^{3-}$ incolor sau se poate dilua soluția înainte de titrare.

Pentru dozarea fierului (Fe^{2+} + Fe^{3+}) dintr-un amestec, se titrează într-o probă ionul Fe^{2+} iar într-o altă probă se procedează la reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}, dozîndu-se apoi fierul total. Prin diferență se calculează Fe^{3+}.

Reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+} se poate face cu diferiți agenți reducători: H_2S, $SnCl_2$, Cd, Bi, Pb sau cu H născînd din metale în mediu acid. Inaintea titrării Fe^{2+} excesul de reducător trebuie îndepărtat deoarece $KMnO_4$ poate reacționa cu acesta. Dozarea permanganometrică a fierului este împiedicată de prezența tuturor substanțelor și ionilor reducători care reacționează cu permanganatul de potasiu.

Dozarea fierului este împiedicată și de V(V), Mo(VI) și W (VI) care sînt reduși de majoritatea reactivilor folosiți pentru reducerea ionului Fe^{3+} la Fe^{2+}, produsele de reducere reacționînd de asemenea cu permanganatul de potasiu.

Modul de lucru.

Soluția de analizat diluată la aproximativ 100 ml și conținînd atîta Fe^{2+} încît să fie titrat cu 25-40 ml soluție 0,1 N de $KMnO_4$, se acidulează cu 20-30 ml H_2SO_4 4 N.

Se efectuează titrarea cu o soluție de $KMnO_4$ de titru cunoscut. Cînd toți ionii Fe^{2+} sînt oxidați, o picătură în exces de $KMnO_4$ colorează soluția în roz slab indicînd sfîrșitul titrării.

Pentru dozarea fierului total se introduc 25 ml soluție de analizat într-un balon cu fund rotund și se tratează cu 20-30 ml H_2SO_4 4 N. Se adaugă 1-2 g zinc granulat p.a. iar pentru a evita pătrunderea aerului balonul este închis cu un dop prevăzut cu un ventil Bunsen.

Balonul se așează pe o sită și se încălzește la 50-60°C timp de 45 minute. Dacă apare o dezvoltare prea mare de hidro-

gen, încălzirea continuă dar cu o flacără mai mică. După cele aproximativ 45 minute balonul se lasă să se răcească la temperatura camerei. Soluția se filtrează apoi repede prin vată de sticlă. Balonul în care s-a efectuat reducerea se spală de 2-3 ori cu apă distilată fiartă și răcită, slab acidulată cu acid sulfuric. Apele de spălare se trec în vasul de titrare tot prin vată de sticlă. Se diluează la aproximativ 100 ml și se titrează repede cu $KMnO_4$ de titru cunoscut pînă la o colorație roz slab.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de fier bivalent din substanța analizată se calculează cu relația:

$$Fe^{2+}\% = \frac{n \cdot T \cdot 55,86}{a \cdot 31,606} \cdot 100$$

în care:

n = volumul de soluție de $KMnO_4$ folosit la titrare (ml).

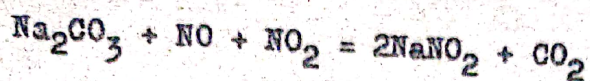
T = titrul soluției de $KMnO_4$ (g/ml).

a = cantitatea de substanță de analizat din soluția titrată (g).

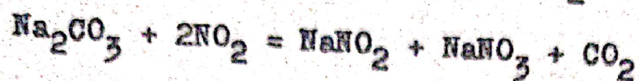
Cu aceeași relație se calculează și conținutul procentual de fier total, dacă n reprezintă volumul de $KMnO_4$ folosit pentru titrare, după reducerea Fe^{3+} la Fe^{2+}.

3.8. DOZAREA AZOTITILOR DIN LESIILE DE AZOTITI SI AZOTATI, DE LA ABSORBTIA ALCALINA

La fabricarea acidului azotic, după ce gazele nitroase sînt trecute prin turnuri de absorbție în care se formează acidul azotic, înainte de a fi evacuate în atmosferă se trec printr-o soluție de sodă, cu care oxizii de azot formează azotit de sodiu:

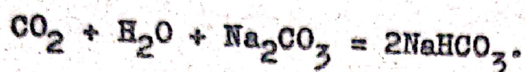


$$Na_2CO_3 + NO + NO_2 = 2NaNO_2 + CO_2$$



$$Na_2CO_3 + 2NO_2 = NaNO_2 + NaNO_3 + CO_2$$

Dar:



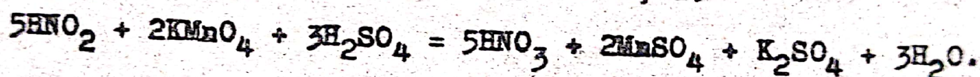
$$CO_2 + H_2O + Na_2CO_3 = 2NaHCO_3.$$

Prin urmare, leşiile de azotiţi şi azotaţi pot conţine: $NaNO_2$, $NaNO_3$, Na_2CO_3, $NaHCO_3$.

Pentru a urmări randamentul absorbţiei alcaline, leşiile se analizează pentru determinarea conţinutului de azotit, azotat, carbonat şi carbonat acid.

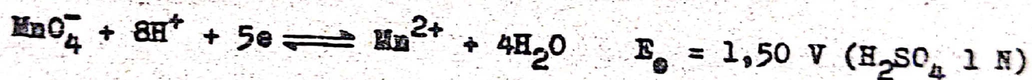
Mai departe se prezintă o metodă pentru determinarea conţinutului de azotit.

Azotitul, în mediu acid, este oxidat de către permanganatul de potasiu pînă la azotat, după reacţia:

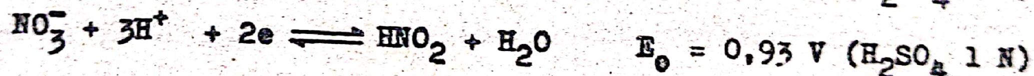


$$5HNO_2 + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5HNO_3 + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 3H_2O.$$

Sistemul redox este:

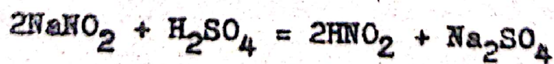


$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O \qquad E_0 = 1,50\ V\ (H_2SO_4\ 1\ N)$$

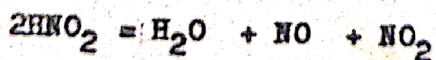


$$NO_3^- + 3H^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O \qquad E_0 = 0,93\ V\ (H_2SO_4\ 1\ N)$$

Titrarea nu se poate efectua cu soluţia de azotit în vasul de titrare, deoarece la acidulare cu H_2SO_4 s-ar forma acid azotos care, pe de o parte ar fi oxidat parţial de către oxigen, iar pe de altă parte, fiind nestabil s-ar descompune în oxizi de azot care se pot pierde. Ar avea loc reacţiile:



$$2NaNO_2 + H_2SO_4 = 2HNO_2 + Na_2SO_4$$

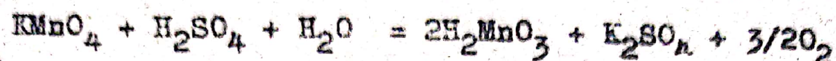


$$2HNO_2 = H_2O + NO + NO_2$$

De aceea, titrarea se efectuează cu soluţia de permanganat în vasul de titrare.

Viteza de oxidare a azotitului de către permanganat este mică mai ales în apropierea punctului de echivalenţă, cînd con-

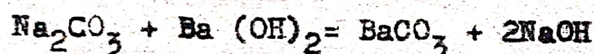
centrația reactanților scade mult. Pentru mărirea vitezei reacției, soluția de permanganat se încălzește la aproximativ 40°C. Peste această temperatură permanganatul de potasiu se descompune, formînd acid manganos, după reacția:



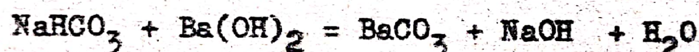
$$KMnO_4 + H_2SO_4 + H_2O = 2H_2MnO_3 + K_2SO_4 + 3/2O_2$$

Tot pentru același motiv, în apropierea punctului de echivalență soluția de azotit se introduce cu picătura, se agită soluția și se așteaptă 15-20 secunde pentru a observa momentul echivalenței.

Deoarece leșiile de azotiți și azotați conțin carbonat și bicarbonat, este necesar ca aceștia să fie îndepărtați din soluție înaintea titrării. In acest scop, leșia se tratează cu clorură de bariu sau de calciu, sau cu apă de barită, cînd are loc reacția:



$$Na_2CO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + 2NaOH$$



$$NaHCO_3 + Ba(OH)_2 = BaCO_3 + NaOH + H_2O$$

<u>Modul de lucru.</u>

Se tratează 5 ml soluție de analizat cu 30-50 ml apă de barită. Se încălzește soluția la fierbere și, după răcire, se filtrează într-un flacon cotat de 250 ml. Precipitatul de pe filtru se spală pînă la dispariția reacției alcaline, apele de spălare adunîndu-se în același flacon cotat. Se aduce soluția la semn și se agită bine pentru omogenizare.

Intr-un flacon conic se măsoară 25 ml soluție titrată de permanganat de potasiu, se diluează la aproximativ 100 ml, se acidulează cu 10 ml soluție 20% acid sulfuric și se încălzește cu atenție la aproximativ 40°C.

Se titrează cu soluția de azotit adăugată picătură cu picătură, agitînd energic, pînă ce culoarea soluției titrate

devine roz slab. Se continuă titrarea adăugînd cîte o picătură din soluția de azotit, agitînd energic și așteptînd 15-20 secunde, pînă la decolorarea soluției.

Calculul rezultatelor.

Conținutul de azotit de sodiu într-un litru de leșie analizată se calculează cu relația:

$$g\ NaNO_{2/1} = \frac{n_1 \cdot T \cdot 34,598 \cdot V}{31,607 \cdot n_2 \cdot A} \cdot 1000$$

în care:

A = volumul de soluție de leșie luat în lucru (ml).

V = volumul de soluție de analizat preparată (ml).

n_1= volumul de soluție de $KMnO_4$ luat pentru o titrare(ml).

n_2= volumul de soluție de analizat utilizat la titrare(ml)

T = titrul soluției de $KMnO_4$ (g/ml).

Observație. Titrarea soluției de azotit se poate efectua și astfel: într-un volum de soluție 0,1 N de $KMnO_4$ (30-50 ml) se adaugă soluția de azotit, astfel încît să rămînă $KMnO_4$ în exces; se acidulează cu 5-10 ml soluție 1 N de H_2SO_4, se închide flaconul și după 15 minute se titrează excesul de permanganat adăugînd soluție de KI, iar iodul rezultat titrîndu-se cu tiosulfat (vezi mai departe la "Iodometrie").

Intr-o variantă a acestei metode, după 15 minute de la introducerea soluției de azotit în soluția de permanganat, se adaugă o soluție titrată 0,1 N de acid oxalic sau de oxalat de sodiu, astfel ca ionul oxalic să fie în exces, se încălzește la 70-80°C și apoi se titrează excesul cu soluție titrată de permanganat de potasiu.

3.9. IODOMETRIA.

In dozările iodometrice se folosește ca reactiv iodul care reacționează cu substanțele reducătoare. Se mai folosește

şi tiosulfatul de sodiu care reacţionează cu iodul, cînd se dozează acesta sau cînd este pus în libertate din KI la dozarea unor substanţe oxidante.

Prin metode iodometrice se pot doza: arseniţii, hidrogenul sulfurat, sulfurile solubile, bioxidul de sulf şi sulfiţii, tiosulfaţii, cianurile, Cd^{2+}, Zn^{2+}, Hg^{2+}, hidrazina, aldehida formică, acetona, Sn^{2+}, clorul, hipocloriţii, oxigenul din apă, bioxidul de mangan, persulfaţii, cromaţii şi bicromaţii, sulfaţii, Ba^{2+}, Pb^{2+} etc.

Sfîrşitul titrării în dozările iodometrice se sesizează în diferite moduri:

Se folosesc dizolvanţi ai iodului, nemiscibili cu apa, cum sînt tetraclorura de carbon, cloroformul, eterul de petrol şi benzenul. Excesul de iod se dizolvă în solventul folosit colorîndu-l în violet, iar în cazul titrării iodului cu un reducător, la punctul de echivalenţă solventul, colorat în violet datorită iodului, se decolorează. Această metodă de indicare a punctului final al titrării se poate folosi la dozarea iodometrică a reducătorilor aflaţi în soluţii colorate.

Ca indicator se poate folosi amidonul, care cu iodul, în prezenţă de iodură, formează un compus de incluziune (clatrat) intens colorat în albastru. Reacţia este foarte sensibilă, putîndu-se identifica 5 mg iod într-un litru de soluţie. Sensibilitatea reacţiei este de două ori mai mare în soluţie de HCl sau de H_2SO_4 şi scade odată cu creşterea temperaturii. Datorită marii sensibilităţi a reacţiei dintre iod şi amidon, titrarea iodometrică este foarte exactă, eroarea ajungînd la 1% abia la titrarea soluţiilor foarte diluate de iod (10^{-3} N). Pentru 100 ml soluţie de titrat se folosesc 5 ml soluţie apoasă 0,5% amidon. In soluţiile care conţin iod în cantitate mare,

soluția de amidon nu se adaugă de la început, deoarece, în acest caz pe de o parte nu ar exista indicații de apropierea sfîrșitului titrării, iar pe de altă parte, în prezența unei cantități mari de iod, o parte din acesta se fixează atît de puternic de amidon, încît necesită un timp mai îndelungat pentru reducerea sa cu tiosulfat și de aceea, la o titrare mai rapidă, soluția se decolorează dar va rămîne o suspensie mai mult sau mai puțin colorată în albastru, care îngreuiază sesizarea sfîrșitului titrării. In cazul titrării soluțiilor de iod cu soluția unui reducător, amidonul se introduce după ce cea mai mare parte din iod a fost titrată, deci cînd soluția de titrat a ajuns de culoare galben deschis. Dacă se titrează soluția unui reducător cu soluție de iod, amidonul se adaugă chiar de la începutul titrării.

Soluția de amidon se prepară astfel: se amestecă 5 g amidon cu puțină apă rece pînă ce se obține o suspensie, iar aceasta se introduce într-un litru de apă care fierbe. Se continuă fierberea pînă cînd soluția devine limpede, după care se răcește și se filtrează. Soluția de amidon se păstrează în sticle de 50-100 ml pentru a se consuma înainte de a prinde mucegai. Pentru a se conserva mai mult timp fără să mucegăiască, soluției de amidon i se adaugă puțină soluție 5% KI și se alcalinizează ușor sau i se adaugă 10 mg HgI_2 (pentru un litru). Se mai poate stabiliza prin adăugarea de $AgNO_3$(10^{-6} g/l) sau cu $CuSO_4 \cdot 5H_2O$(10^{-3} g/l).

Ca indicator se mai poate folosi și α - nafteflavona (soluție alcoolică 0,2%) care cu iodul formează un compus colorat în albastru. Reacția este mai sensibilă decît cea cu amidonul și de aceea se folosește la titrarea cu soluții diluate de iod (10^{-3} N).

3.10. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV 0,1 N DE TIOSULFAT DE SODIU

Soluția titrată de tiosulfat de sodiu se folosește în special pentru titrarea iodului în dozările iodometrice.

Sub acțiunea iodului elementar tiosulfatul se oxidează la tetrationat, iodul reducîndu-se la anionul I^-, după reacția:



$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

Sistemul oxidant este $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ $E_0 = 0,62$ V

iar sistemul reducător este $2S_2O_3^{2-} - 2e^- \rightleftharpoons S_4O_6^{2-}$ $E_0 = 0,22$ V.

Se observă că echivalentul chimic al tiosulfatului de sodiu este egal numeric cu masa sa moleculară (248,20 pentru $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$), iar al iodului este egal cu masa sa atomică: 126, 904.

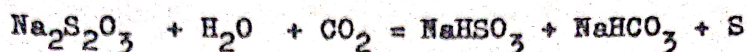
Prepararea soluției aproximativ 0,1 N de tiosulfat de sodiu.

Pentru prepararea soluției de tiosulfat de sodiu se folosește sarea cristalizată cu cinci molecule de apă $Na_2S_2O_3 5H_2O$.

Această substanță nu este titrimetrică deoarece, pe de o parte este eflorescentă, pe de altă parte, sub acțiunea bioxidului de carbon, a oxigenului și a vaporilor de apă din atmosferă, pe suprafața cristalelor se găsește totdeauna o cantitate variabilă de sulf, sulfiți, sulfați, carbonați etc. De aceea se prepară o soluție aproximativ 0,1 N al cărei titru se determină apoi printr-o metodă potrivită.

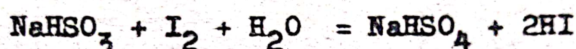
Echivalentul gram al $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ fiind 248,20 g pentru un litru de soluție 0,1 N se cîntăresc la balanța tehnică aproximativ 25 g, se aduc într-o sticlă de un litru, se dizolvă în apă distilată fiartă și răcită, se completează la un litru și se omogenizează.

Se recomandă să se folosească apa distilată proaspăt fiartă și răcită, pentru eliminarea bioxidului de carbon dizolvat, deoarece sub acțiunea CO_2 are loc reacția:



$$Na_2S_2O_3 + H_2O + CO_2 = NaHSO_3 + NaHCO_3 + S$$

Viteza acestei reacții este foarte mică și titrul soluției se schimbă continuu în primele 2-3 zile după preparare ca urmare a faptului că sulfitul acid de sodiu consumă o cantitate de iod de două ori mai mare decît tiosulfatul din care a provenit:



$$NaHSO_3 + I_2 + H_2O = NaHSO_4 + 2HI$$

De aceea titrul soluției de tiosulfat se determină după 2-3 zile de la preparare.

Pentru a împiedica acțiunea bioxidului de carbon dizolvat inițial cît și a celui care pătrunde în soluție în timpul lucrului, soluției de tiosulfat i se pot adăuga 0,2 g Na_2CO_3 care, alcalinizînd soluția, neutralizează bioxidul de carbon.

In aceste condiții, titrul soluției se poate determina îndată după preparare.

Dar în soluție slab alcalină (pH = 8-9) unele tiobacterii consumă sulful din molecula tiosulfatului, micșorînd titrul soluției. Pentru a preveni dezvoltarea acestor bacterii, se recomandă să se introducă 10 mg $Hg(CN)_2$ sau 0,5 g KF pentru 1 litru soluție.

Dacă soluției de tiosulfat i se adaugă 1% alcool amilic, titrul ei se păstrează neschimbat luni de zile.

<u>Titrarea soluției aproximativ 0,1 N de tiosulfat.</u>

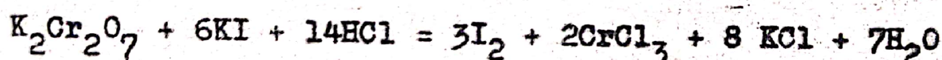
Pentru stabilirea titrului soluției de tiosulfat, se poate folosi soluția de iod preparată din iod pur. Intrucît obținerea iodului pur este o operație destul de laborioasă, iar cîntărirea și aducerea cantitativă în soluție a iodului

cîntărit presupun o experiență mai îndelungată, acest procedeu nu este larg utilizat.

Folosirea unei soluții titrate de iod nu este recomandabilă, deoarece rezultatele titrării vor fi afectate și de erorile de determinare a titrului acestei soluții.

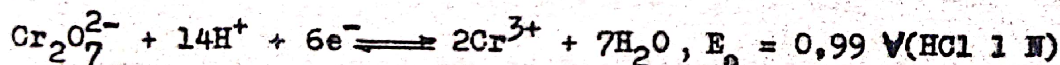
In mod curent, titrarea soluției de tiosulfat se efectuează indirect, cu ajutorul iodului pus în libertate dintr-o iodură, de o substanță titrimetrică oxidantă ca: $K_2Cr_2O_7$, KIO_3, $KIO_3.HIO_3$, $KBrO_3$, dintre care în mod obișnuit se folosește bicromatul de potasiu, $K_2Cr_2O_7$ cu masa echivalentă 49,032.

Reacția de obținere a iodului este:



$$K_2Cr_2O_7 + 6KI + 14HCl = 3I_2 + 2CrCl_3 + 8\ KCl + 7H_2O$$

în care sistemul oxidant este:



$$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O\ ,\ E_0 = 0,99\ V(HCl\ 1\ N)$$

Deoarece reacția de oxidare a iodurii are loc cu viteză mică în special atunci cînd concentrația în $K_2Cr_2O_7$ scade mult, se recomandă ca titrarea să se efectueze după 10-15 minute de la amestecarea reactivilor.

Pentru a evita pierderile de iod în acest timp, vasul de titrare trebuie să fie un "flacon iodometric", închis cu dop șlefuit.

Ca indicator al sfîrșitului titrării iodului cu tiosulfat se folosește de obicei o soluție 0,5% sau 1% amidon care cu iodul formează un compus de incluziune de culoare albastră, culoare care dispare în momentul echivalenței, soluția rămînînd colorată în verde deschis, datorită ionului Cr^{3+}. Pentru ca culoarea verde a ionului Cr^{3+} să nu împiedice observarea dispariției culorii albastre, înainte de titrare, soluția se diluează la aproximativ 200 ml cu apă distilată.

Soluţia de amidon se adaugă în soluţia cu iod numai cînd cea mai mare parte de iod a fost titrată, deoarece altfel se formează un compus iod-amidon mult mai stabil şi culoarea albastră dispare greu în momentul echivalenţei.

Modul de lucru.

Soluţia de $K_2Cr_2O_7$ cu volum de 25-30 ml şi cu 0,15-0,20 g $K_2Cr_2O_7$ se tratează cu 1-2 g KI (5-10 ml soluţie KI de 20%) şi cu 10 ml HCl conc., flaconul iodometric se acoperă cu dopul şi se lasă să stea 10-15 minute. Apoi se spală dopul şi pereţii interiori ai flaconului cu apă distilată, pentru a aduce iodul cantitativ în soluţie, se diluează la aproximativ 200 ml şi se titrează cu soluţia de tiosulfat pînă cînd soluţia titrată, brună închis la începutul titrării, devine galben-verzuie. Se introduc 2 ml soluţie 1% amidon şi se titrează în continuare pînă la dispariţia culorii albastre, soluţia rămînînd verde deschis:

Calculul titrului:

Titrul soluţiei de tiosulfat se calculează cu relaţia:

$$T = \frac{a \cdot 248,20}{n \cdot 49,032}$$

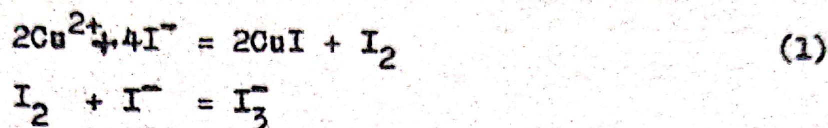
în care:

a = cantitatea de $K_2Cr_2O_7$ luată pentru o titrare (g)

n = volumul de soluţie de tiosulfat utilizat (ml).

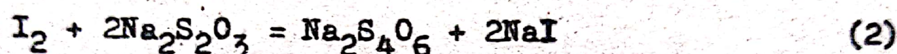
3.11. DOZAREA IODOMETRICA A CUPRULUI.

Reacţia care stă la baza dozării iodometrice a Cu^{2+} este:



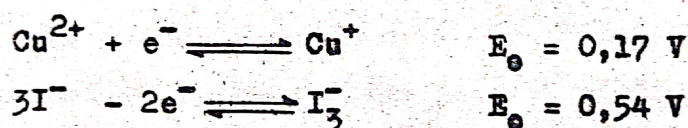
$$2Cu^{2+} + 4I^- = 2CuI + I_2 \qquad (1)$$
$$I_2 + I^- = I_3^-$$

Iodul rezultat din reacţia (1) se titrează cu tiosulfat în prezenţa amidonului ca indicator. Reacţia de titrare este:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = Na_2S_4O_6 + 2NaI \qquad (2)$$

Cele două sisteme participante la reacţia redox (1) sînt:



$$Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+ \qquad E_0 = 0{,}17\ V$$
$$3I^- - 2e^- \rightleftharpoons I_3^- \qquad E_0 = 0{,}54\ V$$

Comparînd potenţialele redox normale ale celor două sisteme participante, s-ar părea că reacţia dată nu poate avea loc decît în sens invers, deoarece potenţialul redox normal al sistemului $I_3^-/3I^-$ este mai mare decît potenţialul redox normal al sistemului Cu^{2+}/Cu^+.

Totuşi reacţia are loc cu oxidarea ionului I^- la I_2 şi reducerea ionului Cu^{2+} la ionul Cu^+. Consideraţiunile ce urmează justifică teoretic afirmaţia de mai sus.

Dacă am considera că sarea cuprică nu este impurificată cu sare cuproasă şi că $[Cu^{2+}] = 10^{-2}$ ioni g/l, potenţialul sistemului Cu^{2+}/Cu^+ ar fi:

$$E = 0{,}17 + 0{,}058 \log \frac{10^{-2}}{0} = +\infty$$

In mod analog, considerînd $[I^-] = 10^{-1}$ ioni g/l, potenţialul sistemului $I_3^-/3I^-$ ar fi:

$$E = 0{,}54 + 0{,}029 \log \frac{0}{(10^{-1})^2} = -\infty$$

In aceste condiţii este evident că sistemul Cu^{2+}/Cu^{+} este oxidant în raport cu sistemul $I_3^-/3I^-$ şi reacţia are loc cu oxidarea ionului I^- la I_2.

In realitate atît sarea cuprică cît şi iodura sînt impurificate cu ion Cu^+ şi, respectiv, cu I_2.

Dacă admitem că $[Cu^{2+}] = 10^{-2}$ ioni g/l şi $[Cu^+] = 10^{-8}$ ioni g/l atunci:

$$E = 0,17 + 0,058 \log \frac{10^{-2}}{10^{-8}} = 0,52 \text{ V}$$

De asemenea, dacă admitem că $[I^-] = 10^{-1}$ ioni g/l iar $[I_2] = 10^{-8}$ moli/l, atunci:

$$E = 0,54 + 0,029 \log \frac{10^{-8}}{(10^{-1})^2} = 0,37 \text{ V}$$

Chiar în aceste condiţii, sistemul cu cupru are potenţialul redox mai mare decît al sistemului cu iodură şi reacţia are loc cu oxidarea acesteia la I_2.

Pe măsură ce reacţia se desfăşoară, ionul Cu^+ este precipitat sub formă de CuI şi concentraţia lui în soluţie rămîne:

$$[Cu^+] = \frac{Ps}{[I^-]} = \frac{1,1 \cdot 10^{-12}}{10^{-1}} = 1,1.10^{-11} \text{ ioni g/l}$$

(s-a considerat că concentraţia ionului I^- nu s-a modificat; de fapt scade puţin în urma reacţiei cu Cu^{2+}).

Considerînd concentraţia ionului Cu^{2+} neschimbată, se obţine:

$$E = 0,17 + 0,058 \log \frac{10^{-2}}{1,1.10^{-11}} = 0,69 \text{ V}$$

încît, imediat după începutul reacţiei, sistemul Cu^{2+}/Cu^+ devine şi mai oxidant faţă de iodură şi reacţia continuă, Cu^{2+} reducîndu-se la ionul Cu^+, iar ionul I^- oxidîndu-se la I_3^-.

Pe măsură ce reacţia are loc, scade concentraţia în Cu^{2+} şi creşte concentraţia în I_2, încît la un moment dat potenţia-

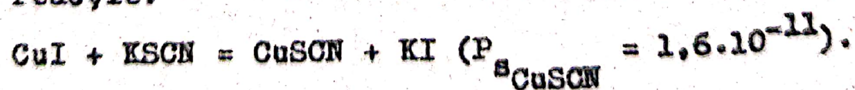
lele celor două sisteme redox se egalează şi reacţia se opreşte. Aşadar, reducerea ionului Cu^{2+} de către I^- are loc practic cantitativ, deşi potenţialul normal al sistemului Cu^{2+}/Cu^+ este cu mult mai mic decît al sistemului $I_3^-/3I^-$. Cauza constă în creşterea potenţialului primului sistem, datorită concentraţiei extrem de scăzute a ionului Cu^+, angajat într-un precipitat greu solubil (P_s = 1,1 . 10^{-12}).

Pentru ca reacţia să aibe loc cantitativ este necesar ca în soluţie să se găsească un mare exces de iodură ($[I^-] \simeq 10^{-1}$ ioni g/l).

Reacţia dintre sarea cuprică şi iodură trebuie să aibă loc în mediu acid. In mediu puternic acid ionul I^- se oxidează în aer (reacţie catalizată de ionul Cu^{2+}) şi,în afară de aceasta, solubilitatea CuI creşte. In mediu foarte slab acid viteza reacţiei scade mult. Pentru a menţine pH-ul la o valoare convenabilă se poate folosi sistemul tampon HSO_4^-/SO_4^{2-}.

Ionul Cu^{2+}, în această reacţie, primeşte un electron,de aceea echivalentul gram al său este egal cu masa atomică.

Deoarece precipitatul de CuI are proprietatea de a adsorbi I_2, sfîrşitul titrării se observă greu; soluţia decolorată prin titrare se colorează din nou în albastru datorită iodului care se eliberează din precipitat. Pentru a înlătura acest neajuns, spre sfîrşitul titrării se adaugă KSCN, cînd are loc următoarea reacţie:



$$CuI + KSCN = CuSCN + KI \quad (P_{s_{CuSCN}} = 1,6.10^{-11}).$$

Se formează pe suprafaţa precipitatului de CuI un strat de CuSCN, care nu mai adsoarbe I_2. Titrarea poate fi condusă în aceste condiţii pînă la un viraj net al amidonului. S-a constatat că fără adaos de KSCN, rezultatele sînt mai mici cu aproximativ 0,34%.

Ionii care jenează dozarea sînt: ionii ce complexează ionul Cu^{2+}, de exemplu Cl^-, (de aceea nu se recomandă acidularea soluţiei de sare cuprică cu HCl), precum şi cei care oxidează I^- (AsO_4^{3-}, SbO_4^{3-}, MoO_4^{2-}, NO_2^- , Fe^{3+}).

In cazul cînd sînt prezenţi o parte din aceşti ioni, se recomandă introducerea de NH_4HF_2, al cărui rol este dublu:

- reacţionează cu ionul Fe^{3+}, cînd nu este în cantitate prea mare, şi astfel acesta nu mai jenează;

- tamponează soluţia la pH = 3; în aceste condiţii SbO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, care nu sînt oxidanţi decît în soluţii foarte acide, nu mai jenează. Totuşi dacă SbO_4^{3-} este în cantitate mare (peste 20 mg), fluorura sa precipită, antrenînd puţin Cu^{2+}. AsO_3^{3-}, SbO_3^{3-}, care consumă I_2, trebuie oxidaţi în prealabil, de exemplu cu azotiţi, care se distrug înaintea dozării prin adăugare de puţină uree.

<u>Modul de lucru</u>.

Soluţia de analizat diluată la aproximativ 100 ml şi conţinînd atît Cu^{2+} încît iodul rezultat să se titreze cu 25-40 ml soluţie 0,1 N de tiosulfat de sodiu, se tratează cu 5 ml soluţie $NaHSO_4$ 0,1 N, se adaugă 3 g KI (15 ml dintr-o soluţie 20% KI) şi se titrează cu o soluţie de $Na_2S_2O_3$ de titru cunoscut.

Cînd culoarea soluţiei este galben deschis se adaugă 2 ml soluţie amidon 1% şi se titrează pînă ce suspensia din flaconul de titrare devine cenuşiu-murdar. Se adaugă 10 ml soluţie 0,1 N de KSCN, se agită puternic şi se titrează în continuare pînă ce suspensia devine alb-gălbuie.

<u>Calculul rezultatelor</u>.

Conţinutul procentual de Cu^{2+} din soluţia de analizat se calculează cu relaţia:

$$Cu\ \% = \frac{n \cdot T \cdot 63,54}{a \cdot 248,20} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de probă din soluția titrată (g)

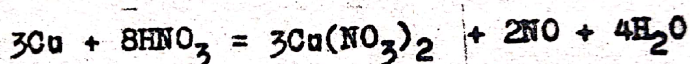
n = volumul de soluție de $Na_2S_2O_3$ consumat la titrare (ml)

T = titrul soluției de $Na_2S_2O_3$ (g/ml).

3.12. DETERMINAREA IODOMETRICA A CUPRULUI IN ALAMA.

Reacțiile și considerațiile teoretice asupra determinării cuprului prin titrare iodometrică sînt prezentate în referatul precedent.

Proba de analizat se dizolvă în acid azotic, cînd cuprul elementar trece în soluție:



$$3Cu + 8HNO_3 = 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Determinarea iodometrică a cuprului este jenată de ionii sau substanțele care reacționează cu iodura de potasiu, punînd în libertate iod (oxizii de azot și acidul utilizat la dezagregarea probei, ionul Fe^{3+} care se găsește în cele mai multe aliaje și minereuri cu cupru etc.), precum și substanțele sau ionii care reacționează cu iodul pus în libertate de ionul Cu^{2+}, reducîndu-l la ion I^- (Sb^{3+}, As^{3+} etc.).

După dezagregarea alamei cu acid azotic, în soluție nu se găsesc substanțe reducătoare, deci interferența prin consum de iod nu poate avea loc.

Ionul Fe^{3+} poate fi complexat cu fluorură de sodiu. Se formează ionul complex $[FeF_6]^{3-}$ astfel că potențialul sistemului Fe^{3+}/Fe^{2+} devine mai mic decît al sistemului $I_2/2I^-$ și ionul Fe^{3+} nu mai jenează. In cazul alamei, conținutul de fier este neglijabil și nu este necesară complexarea acestuia.

Oxizii de azot trebuie îndepărtați complet din soluție

după dezagregare deoarece ei acționează catalitic asupra reacției între ionii I^- și oxigenul din aer, chiar cînd sînt în concentrație mică. Pentru îndepărtarea oxizilor de azot, soluția se evaporă cu acid sulfuric pînă la apariția vaporilor albi, denși de H_2SO_4. Pentru a verifica dacă oxizii de azot au fost complet îndepărtați, cu vaporii de H_2SO_4 se face reacția cu difenilamină. Dacă se constată prezența oxizilor de azot în vaporii de H_2SO_4, după răcire soluția se diluează cu atenție cu apă și evaporarea se repetă.

Modul de lucru.

0,3-0,4 g probă se tratează într-un pahar de 250-300 ml cu 5-10 ml apă și apoi cu un volum egal de acid azotic concentrat și paharul se acoperă repede cu o sticlă de ceas.

După ce reacția violentă încetează, conținutul paharului se încălzește pînă la dizolvarea completă a probei (dacă proba conține silicați, stibiu, staniu, în soluție se găsește precipitat de acid silicic, acid metastibic și metastanic care se separă prin filtrare).

Sticla de ceas se spală cu apă deasupra paharului, se întrodnce în acesta 5 ml soluție de acid sulfuric diluat și se evaporă soluția pe sită pînă la apariția vaporilor albi, denși de acid sulfuric. In vapori se introduce o baghetă de sticlă umezită cu soluție de difenilamină în acid sulfuric concentrat. Dacă apare o colorație albastră, soluția se răcește, se diluează cu atenție cu apă și se evaporă din nou pînă la îndepărtarea completă a oxizilor de azot (proba cu difenilamină). Conținutul paharului se răcește, se diluează cu atenție cu apă și se încălzește pînă la dizolvarea completă a sulfatului de cupru anhidru format.

Soluția se neutralizează cu hidroxid de amoniu pînă la

apariţia culorii albastre intensă a complexului amoniacal al cuprului, apoi se adaugă acid acetic pînă la dispariţia culorii albastre intensă şi încă 3-4 ml acid acetic de 80%. Soluţia se răceşte la temperatura camerei (în cazul cînd proba conţine fier, acum se introduc 0,1-0,2 g fluorură de sodiu). Se dizolvă 3-4 g iodură de potasiu într-o cantitate mică de apă şi soluţia obţinută se introduce în soluţia acetică conţinînd ionul Cu^{2+}. Se agită bine conţinutul paharului şi după 2-3 minute se titrează iodul pus în libertate, cu soluţie titrată 0,1 N de tiosulfat de sodiu. Cînd soluţia devine galbenă se adaugă 2-3 ml soluţie de amidon şi se titrează în continuare pînă cînd o picătură de soluţie de $Na_2S_2O_3$ schimbă culoarea soluţiei din cenuşiu-albastru în alb-gălbui.

Trebuie avut în vedere că la sfîrşitul titrării soluţia nu este incoloră ci alb-gălbuie, datorită prezenţei precipitatului de CuI.

Calculul rezultatului.

Conţinutul procentual de cupru din proba de analizat se calculează ca şi la referatul precedent.

3.13. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI APROXIMATIV 0,1 N DE IOD.

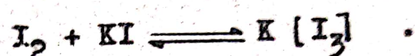
Soluţia de iod titrată se foloseşte la dozarea volumetrică directă şi indirectă a unor reducători.

- In primul caz, dozarea reducătorilor se face prin oxidarea lor cu o soluţie de iod.
- In cel de al doilea caz, soluţiei ce conţine un reducător i se adaugă un exces din soluţia de iod, iar excesul de iod se retitrează cu o soluţie de tiosulfat, de concentraţie cunoscută.

Prepararea soluţiei aproximativ 0,1 N iod.

Deoarece iodul este greu solubil în apă, iodul se dizolvă într-o soluţie de KI sau NaI. Cantitatea de KI sau NaI trebuie să fie de două ori mai mare decît cea de iod. Soluţia de KI sau NaI nu trebuie diluată înainte de a se fi dizolvat tot iodul, deoarece în soluţia diluată de KI, iodul se dizolvă greu.

Are loc reacţia:



$$I_2 + KI \rightleftharpoons K[I_3]$$

Complexul $K[I_3]$ este relativ instabil, cedînd uşor iodul elementar în timpul reacţiei de titrare.

Soluţia de iod se poate prepara:

- de titru cunoscut
- de concentraţie aproximativă urmînd să i se determine titrul.

In primul caz, se pleacă de la iod pur obţinut prin sublimarea repetată a iodului brut (2-3 sublimări sînt suficiente). Se cîntăreşte într-o fiolă cu capac la balanţa analitică o cantitate de iod, în funcţie de concentraţia şi volumul soluţiei pe care dorim să o preparăm (12,690 g de iod pentru un litru de soluţie 0,1 N) şi se aduce cantitativ într-un flacon cotat care conţine o cantitate dublă de KI. Soluţia se agită pînă la dizolvarea completă a iodului şi apoi se aduce la semn cu apă distilată.

Cel de al doilea caz se impune cînd iodul nu îndeplineşte condiţii de puritate. In acest caz pentru prepararea unei soluţii aproximativ 0,1 N de iod se procedează în felul următor:

Se cîntăreşte la balanţa tehnică într-o fiolă cu capac 13 g de iod (cantitate care corespunde unui litru de soluţie

aproximativ 0,1 N) și se aduce într-o sticlă de culoare închisă cu dop rodat, de un litru, în care am dizolvat în prealabil 25 g KI în 50 ml apă distilată. Se agită soluția din sticlă pînă la dizolvarea completă a iodului după care se completează cu apă distilată pînă la litru și se agită din nou pentru omogenizare.

Soluția de iod se păstrează în sticle de culoare închisă cu dop rodat, deoarece, în timp, sub acțiunea luminii au loc reacții secundare, care pot cauza modificarea concentrației soluției.

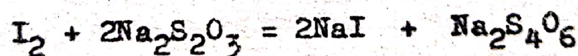
Titrarea soluției aproximativ 0,1 N de iod.

Stabilirea concentrației unei soluții de iod se face cu ajutorul unor substanțe titrimetrice ca:

- trioxidul de arsen (As_2O_3) cu masa echivalentă 49,460,
- sulfatul de hidrazină ($N_2H_4 \cdot H_2SO_4$) cu masa echivalentă 32,531.

Pentru stabilirea concentrației soluției de iod se mai poate folosi o soluție de tiosulfat de sodiu de titru cunoscut.

Stabilirea titrului soluției de iod cu ajutorul unei soluții de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută, se bazează pe următoarea reacție:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

Sfîrșitul titrării soluției de iod se sesizează cu ajutorul amidonului. Sensibilitatea indicatorului este destul de mare, putîndu-se identifica pînă la 5 mg de iod într-un litru de soluție. Sensibilitatea este de două ori mai mare în soluție de HCl sau H_2SO_4 și scade odată cu creșterea temperaturii.

Modul de lucru.

Se măsoară cu biureta un volum de 25-30 ml soluție aproximativ 0,1 N de iod într-un flacon de titrare, se diluează la

aproximativ 100 ml cu apă distilată și se titrează cu o soluție aproximativ 0,1 N de tiosulfat de sodiu de concentrație cunoscută din biuretă, pînă la culoarea galben deschis, se adaugă apoi 2 ml soluție 1% amidon și se continuă titrarea pînă la decolorarea soluției.

<u>Calculul titrului.</u>

Relația după care se calculează titrul soluției de iod este:

$$T = \frac{T_1 \cdot n_1 \cdot 126,904}{248,20 \cdot n}$$

în care:

n = volumul de soluție de iod luat pentru o titrare (ml)

T_1 = titrul soluției de tiosulfat de sodiu (g/ml)

n_1 = volumul de soluție de tiosulfat utilizat pentru o titrare (ml).

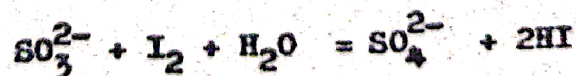
<u>Observație.</u>

Titrarea se poate efectua și invers, măsurînd în flaconul de titrare 25-30 ml din soluția titrată, aproximativ 0,1 N de tiosulfat, adăugînd 2 ml soluție 1% amidon și titrînd cu soluția de iod din biuretă pînă la colorarea soluției titrate în albastru slab.

3.14. DOZAREA IODOMETRICA A SULFITILOR.

<u>Principiul metodei.</u>

Dozarea iodometrică a sulfiților se bazează pe acțiunea oxidantă a iodului, care transformă sulfitul în sulfat conform reacției:

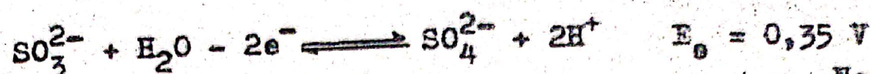


$$SO_3^{2-} + I_2 + H_2O = SO_4^{2-} + 2HI$$

Sistemele participante la reacție sînt:



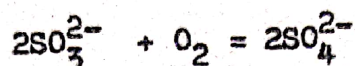
$$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^- \qquad E_0 = 0,54\ V$$



$$SO_3^{2-} + H_2O - 2e^- \rightleftharpoons SO_4^{2-} + 2H^+ \qquad E_0 = 0,35\ V$$

Masa echivalentă a sulfitului de sodiu este $\frac{Na_2SO_3}{2}$ = 63,028 g, iar masa echivalentă a bioxidului de sulf, în care se exprimă de obicei rezultatul analizei, este $\frac{SO_2}{2}$ = 32 g.

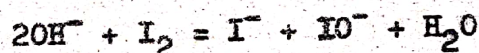
Reacția dintre sulfit și iod induce puternic reacția de oxidare a sulfitului la sulfat de către oxigenul din aer:



$$2SO_3^{2-} + O_2 = 2SO_4^{2-}$$

Din această cauză, titrarea directă cu iod se execută numai în prezența stabilizatorilor ca, de exemplu, alcoolul etilic pînă la 5% și zaharoză pînă la 5%, în soluția acidului sulfuros sau a sulfitului.

In aceste condiții se titrează direct acidul sulfuros și sulfitul acid. In cazul sulfiților neutri, care sînt puternic hidrolizați, pentru a evita consumul unui exces de iod, din cauza reacției:



$$2OH^- + I_2 = I^- + IO^- + H_2O$$

soluția de iod se acidulează cu acid clorhidric în prezență de roșu de metil pînă la pH = 5.

Chiar în prezența stabilizatorilor, titrarea nu este suficient de exactă prin faptul că viteza de reacție între iod și reducător este mică și în special la sfîrșitul titrării cînd concentrația în sulfit scade; din această cauză iodul poate să coloreze amidonul înainte de a se ajunge la punctul de echivalență.

Pentru o analiză mai exactă, se lucrează în modul următor: soluția de sulfit se adaugă în soluția de iod fie pînă la consumul integral (deci spre sfîrșitul titrării se adaugă amidon), fie se adaugă atîta soluție încît iodul să rămînă în exces, iar excesul de iod se retitrează cu o soluție de tiosul-



fat de sodiu de concentrație cunoscută. Dozarea sulfiților este jenată de prezența, în soluția de analizat, a sulfurilor, hidrosulfiților, tiosulfaților etc, care reacționează de asemenea cu iodul.

Modul de lucru.

Soluția de analizat ce conține SO_3^{2-}, se prepară cîntărind la balanța analitică o anumită cantitate de substanță, funcție de concentrația și volumul soluției ce trebuie obținută. Aducerea cantitativă a substanței de analizat în flacon cotat, se face folosind apă distilată fiartă și răcită (fierberea apei este necesară pentru eliminarea oxigenului, care ar oxida o parte din sulfit la sulfat).

In flaconul de titrare se introduce un volum măsurat de soluție de iod de concentrație cunoscută, se adaugă 2 ml soluție 1 N de HCl, se măsoară cu biureta sau pipeta soluția de sulfit astfel încît iodul să rămînă în exces. Se retitrează excesul de iod cu o soluție de tiosulfat de sodiu de titru cunoscut pînă la culoarea galben deschis. Se adaugă 5 ml soluție 1% amidon și se continuă titrarea pînă la decolorarea soluției.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de SO_2 din sulfitul analizat se calculează cu relația:

$$SO_2\% = \left(\frac{T_1 m_1}{126,904} - \frac{T_2 m_2}{248,2}\right) \cdot \frac{32 \cdot V}{m_3 \cdot A} \cdot 100$$

în care:

T_1 = titrul soluției de iod (g/ml).

m_1 = volumul de soluție de iod luat pentru o determinare (ml).

T_2 = titrul soluției de tiosulfat de sodiu (g/ml).

m_2 = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu utilizat

la titrarea excesului de iod (ml).

n_3 = volumul de soluție de sulfit luat în lucru pentru o determinare (ml).

V = volumul balonului cotat în care s-a pregătit soluția de analizat (ml).

A = cantitatea de substanță de analizat dizolvată în volumul V (ml).

Observație. In mod analog se determină conținutul de SO_2 în gaze. Se trece un volum determinat de gaz printr-o soluție de iod titrată, astfel încît iodul să rămînă în exces, apoi se titrează excesul de iod cu o soluție titrată de tiosulfat, cum s-a arătat mai sus.

Determinarea acidului sulfuros și a acidului sulfuric din amestecul lor (vezi p. 149).

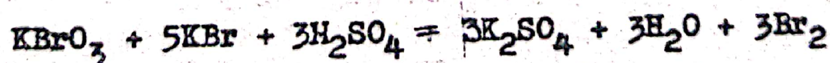
3.15. ANALIZA FENOLULUI LIBER CONTINUT IN FENOPLASTE.

Fenoplastele conțin o anumită cantitate de fenol liber care poate fi determinat prin diferite metode: iodometric, bromometric, etc.

Dozarea cantitativă a fenolului prin metoda bromometrică.

Principiul metodei.

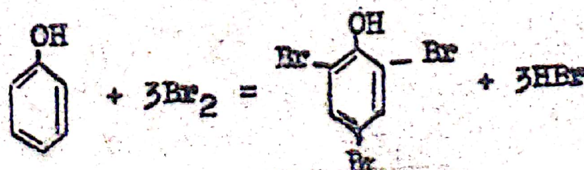
In metoda bromometrică bromul se obține în mediul acid după reacția:



$$KBrO_3 + 5KBr + 3H_2SO_4 = 3K_2SO_4 + 3H_2O + 3Br_2$$

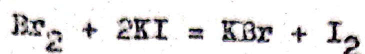
O parte din brom reacționează cu fenolul formînd tribromfenol iar excesul se titrează cu tiosulfat:

Au loc reacțiile:



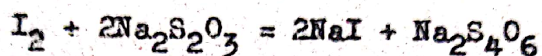
Din reacţie rezultă că masa echivalentă a fenolului este egală cu a şasea parte din masa moleculară şi anume 15,6.

După ce reacţia a avut loc, se adaugă iodură de potasiu. Are loc reacţia:



$$Br_2 + 2KI = KBr + I_2$$

Apoi, iodul pus în libertate se titrează cu o soluţie titrată de tiosulfat:



$$I_2 + 2Na_2S_2O_3 = 2NaI + Na_2S_4O_6$$

<u>Modul de lucru.</u>

O probă de 10 g răşină se dizolvă în 40-50 ml alcool de 90-96% şi se aduce apoi într-un balon de antrenare cu 250 ml apă.

Se formează o emulsie care se antrenează cu vapori de apă. Distilatul se culege pînă nu mai conţine urme de fenol (se culege o mică cantitate din distilat într-o eprubetă, se adaugă clorură ferică soluţie 10-15%; în prezenţa fenolului se obţine o coloraţie violetă).

Distilatul se diluează apoi într-un flacon cotat de 1 litru cu apă distilată.

10 ml din soluţia obţinută se introduc într-un balon cu dop şlefuit, se adaugă 50 ml dintr-o soluţie de bromură şi bromat de potasiu (7 g KBr şi 1,667 g $KBrO_3$ în 1000 ml apă). Se adaugă apoi 15 ml acid sulfuric 50%, se acoperă flaconul repede cu dopul şi se agită puternic amestecul.

După 15 minute se adaugă la amestecul de mai sus 10-15 ml soluţie 10% iodură de potasiu. Amestecul se agită, se lasă 10-15 minute şi apoi iodul pus în libertate se titrează cu soluţie 0,1 N tiosulfat de sodiu pînă la culoare galben deschis, se adaugă amidon şi se titrează pînă la decolorare (în vasul

de titrare se găsește precipitatul alb-gălbui de tribromfenol).

Paralel, în aceleași condiții, se face o probă oarbă în care se introduc aceeași reactivi, în aceeași cantitate, dar nu se introduce soluția cu fenol.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de fenol liber din fenoplastă se calculează cu ajutorul formulei:

$$\text{Fenol \%} = \frac{(n_1 - n_2) \cdot T \cdot 15,6 \cdot V \cdot 100}{248,2 \cdot n_3 \cdot A}$$

în care:

n_1 = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu folosit pentru titrarea probei martor (ml).

n_2 = volumul de soluție de tiosulfat de sodiu pentru titrarea probei de fenol (ml).

n_3 = volumul de soluție fenolică luat pentru o titrare (ml).

T = titrul soluției de tiosulfat (g/ml).

A = cantitatea de rășină luată în lucru (g).

V = volumul flaconului cotat (ml).

Observație. Dacă la prima titrare volumul de tiosulfat folosit este apropiat de volumul necesar pentru titrarea probei oarbe, se mărește volumul de soluție cu fenol astfel, încît la titrare să se folosească 20-25 ml soluție de tiosulfat.

IV.4. VOLUMETRIA PRIN REACTII CU FORMARE DE COMPLECSI

4.1. Generalități.

Metodele care folosesc reacții cu formare de complecși se pot împărți în două mari grupe:

1. metode care folosesc reacții cu formarea în trepte a complecșilor și

2. metode care folosesc reacţii în care complecşii nu se formează în trepte.

Metodele primei grupe formează un capitol numit de obicei complexometrie, iar metodele celei de a doua grupe formează capitolul chelatometrie sau complexonometrie.

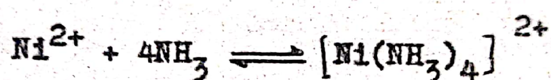
Volumetria prin reacţii cu formarea în trepte a complecşilor. Un astfel de exemplu este reacţia următoare:



$$2CN^- + Ag^+ \rightleftharpoons [Ag(CN)_2]^-$$

Acest tip de reacţii este folosit la titrarea directă a soluţiei unui adend anionic cu soluţia unui cation.

Alt tip de reacţie cu formare de complecşi în trepte este de exemplu:



$$Ni^{2+} + 4NH_3 \rightleftharpoons [Ni(NH_3)_4]^{2+}$$

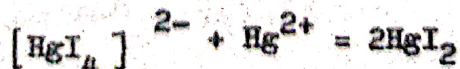
In felul acesta cationul este trecut într-un complex mai puţin stabil, de obicei colorat, care apoi cu un adend anionic este trecut într-un complex mai stabil, după reacţia:



$$[Ni(NH_3)_4]^{2+} + 4CN^- \rightleftharpoons [Ni(CN)_4]^{2-} + 4NH_3$$

Pentru ca o reacţie cu formare de complex să poată fi utilizată în analiza volumetrică, trebuie ca stabilitatea complexului format la punctul de echivalenţă să fie suficient de mare, deoarece numai astfel virajul indicatorului folosit va fi net şi uşor de observat.

La titrarea directă a soluţiei unui adend cu soluţia unui cation, după punctul de echivalenţă, complexul format fie că este descompus de excesul de cation, cu formarea unui precipitat, de exemplu:



$$[HgI_4]^{2-} + Hg^{2+} = 2HgI_2$$

fie că este precipitat de excesul de cation, ca în exemplul:



$$[Ag(CN)_2]^- + Ag^+ = Ag[Ag(CN)_2]$$

In timpul titrării, la adăugarea soluţiei de cation, apare un precipitat care dispare uşor la agitarea soluţiei, aceasta devenind limpede. La sfîrşitul titrării se formează o opalescenţă care nu mai dispare chiar după agitare suficient de îndelungată şi care marchează punctul final al titrării.

In unele cazuri se folosesc indicatori care cu excesul de reactiv produc o schimbare a culorii soluţiei titrate.

Metodele volumetrice bazate pe formarea de complecşi în trepte permit dozarea cianurilor, folosind $AgNO_3$, fără indicator sau cu indicator difenilcarbazona; dozarea fluorurilor, folosind $FeCl_3$ ca reactiv şi KSCN ca indicator; dozarea iodurilor folosind o sare mercurică ca reactiv, fără indicator.

Folosind o soluţie titrată de cianură alcalină se pot doza: Ag^+, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}.

Cu o soluţie titrată de iodură alcalină se pot doza: Hg^{2+}, Sb^{3+}, Bi^{3+}.

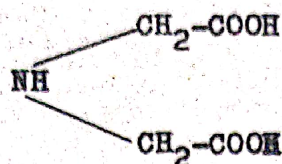
Cu o soluţie titrată de fluorură alcalină se poate doza Fe^{3+}.

Volumetria prin reacţii în care complexul nu se formează în trepte, (chelatometria, complexonometria). Complecşii formaţi prin efectul de chelatizare sînt foarte stabili, dar mulţi dintre ei sînt foarte sensibili la acţiunea ionilor de H^+.

Chelaţi foarte stabili şi puţin sensibili la acţiunea ionilor de H^+ se pot obţine cu adenzi care pot funcţiona şi ca acizi, cu condiţia de a nu fi acizi prea slabi. Pentru a fi solubili, aceşti chelaţi trebuie să fie electroliţi cu anionul complex. Adenzii care îndeplinesc condiţiile arătate provin de la unii acizi, denumiţi complexoni.

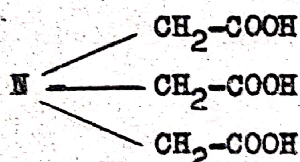
Complexonii sînt acizi amino-policarboxilici. Cel mai

simplu complexon este acidul imino-diacetic:

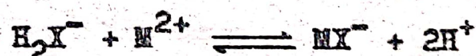


In ultima vreme s-au sintetizat numeroşi complexoni care se deosebesc prin structură şi proprietăţi şi care dau complexonaţi (complecşi interni, chelaţi) de diferite stabilităţi. Dintre aceştia mai utilizaţi în practica analitică sînt următorii:

Acidul nitrilo-triacetic, care se notează H_3X şi se numeşte şi complexon I. Are următoarea formă structurală:

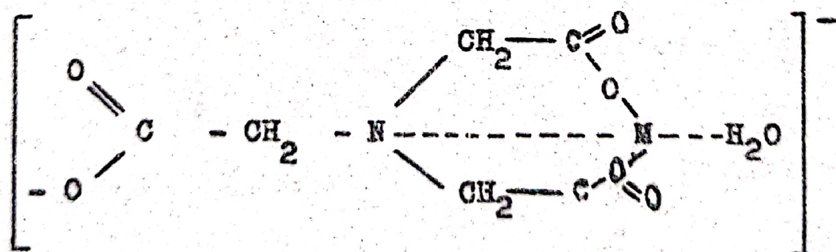


Acidul liber este greu solubil în apă, dar sarea sa monosodică NaH_2X este solubilă. Cu metalele bivalente formează complexonaţi, conform reacţiei:



$$H_2X^- + M^{2+} \rightleftharpoons MX^- + 2H^+$$

şi care ar avea următoarea structură:

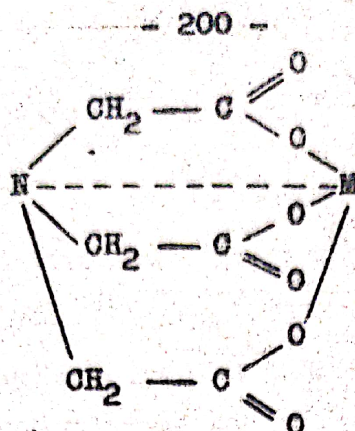


Cu metalele trivalente formează complexonaţi, conform reacţiei:



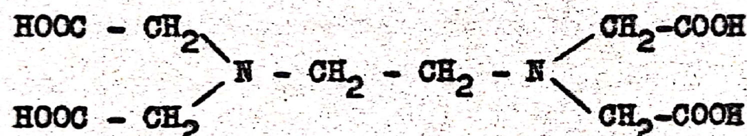
$$H_2X^- + M^{3+} \rightleftharpoons MX + 2H^+$$

şi care ar avea următoarea structură:

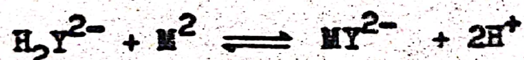


<u>Acidul etilen-diamino-tetraacetic</u>, se notează cu H_4Y şi se mai numeşte <u>complexon II.</u> Fiind greu solubil în apă, se foloseşte mai mult sarea sa disodică Na_2H_2Y care se mai numeşte <u>complexon III</u>, versen, trilon B, chelaton, titriplex, secvestrol, EDTA etc.

Acidul liber are următoarea formulă structurală:

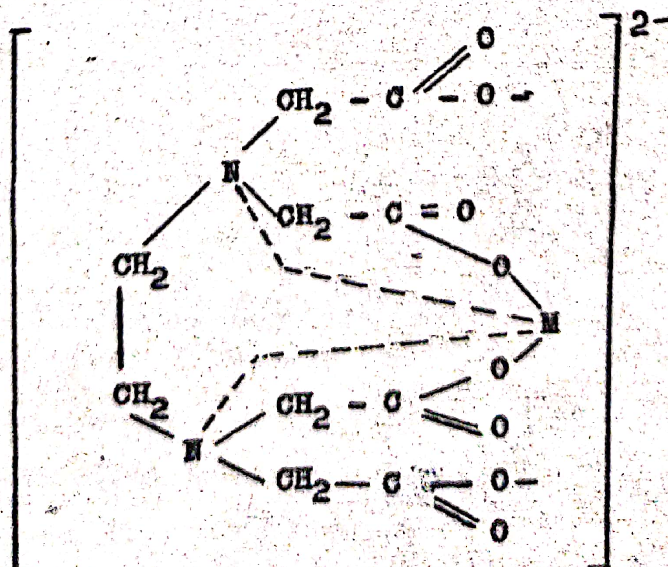


Cu metalele bivalente, atît complexonul II cît şi complexonul III formează complexonaţi conform reacţiei:



$$H_2Y^{2-} + M^{2} \rightleftharpoons MY^{2-} + 2H^{+}$$

şi care ar avea următoarea structură:

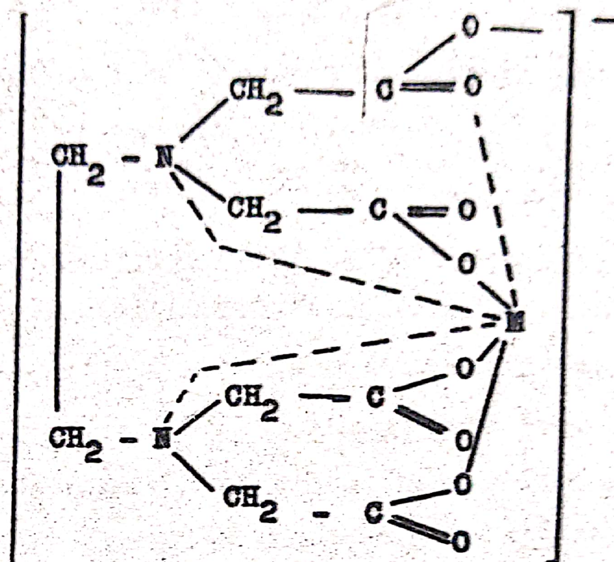


Cu metalele trivalente se formează complexonați după reacția:



$$H_2Y^{2-} + M^{3+} \rightleftharpoons MY^{-} + 2H^{+}$$

și care ar avea următoarea structură:



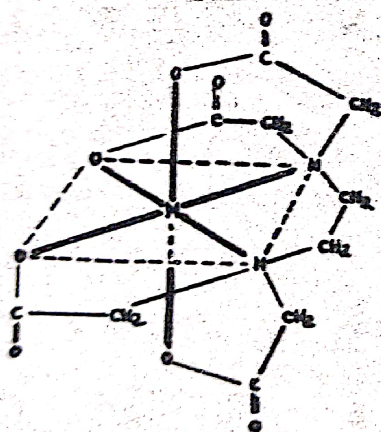


Fig.21.

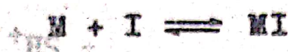
Structura spațială este dată în fig.21 ($M = M^{4+}$).

Alți complexoni asemănători cu cei prezentați mai sus, sînt: acidul 1,2 - ciclohexandiamino-tetraacetic (se notează cu H_4T), acidul dietilentriamino-tetraacetic (se notează cu H_4D) și acidul etilenglicol bis (-aminoetileter) - N, N' - tetraacetic (se notează cu H_4E). In general acizii liberi sînt greu solubili în apă dar sărurile lor disodice sînt solubile în apă.

Dintre complexonii amintiți, complexonul III are o întrebuințare extrem de largă în toate domeniile chimiei analitice.

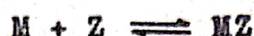
Pentru sesizarea sfîrșitului titrării, în volumetria cu

complexoni se folosesc indicatori metalici. La introducerea unui asemenea indicator în soluţia unui cation are loc reacţia:



$$M + I \rightleftharpoons MI$$

In timpul titrării are loc reacţia de titrare:



$$M + Z \rightleftharpoons MZ$$

Apoi complexonul reacţionează cu moleculele MI:



$$MI + Z = MZ + I$$

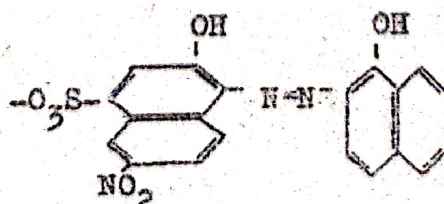
Deci culoarea se va schimba de la cea caracteristică moleculelor MI la cea caracteristică indicatorului liber I.

Pentru ca indicatorul să funcţioneze ca atare este necesar ca, în condiţiile de lucru, stabilitatea complexului MI să fie mult mai mică decît stabilitatea complexonatului MZ care rezultă prin titrare (cel puţin de 10^4 ori) iar viteza de formare a moleculelor MI cît şi cea dintre MI şi Z să fie foarte mare.

Unii indicatori complexonometrici sînt şi indicatori de pH. Unii complecşi ai indicatorilor cu ionii îşi schimbă culoarea în funcţie de pH. Din reacţia de formare a complexonaţilor rezultă totdeauna ioni H^+. Din aceste motive, în titrimetria complexonometrică este necesar să se lucreze la pH practic constant, folosind soluţii tampon.

4.2. Dintre cei mai folosiţi <u>indicatori complexonometrici</u>, cităm următorii:

- <u>Negrul eriocrom T</u> sau <u>Erio T</u> se notează cu H_2I^- şi are următoarea structură:

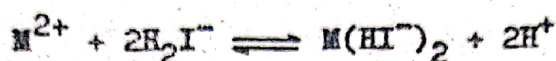


Formează complecşi cu diferiţi cationi (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Co^{2+} etc.) în proporţie de 1:1 după reacţia:



$$M^{2+} + H_2I^- \rightleftharpoons MI^- + 2H^+$$

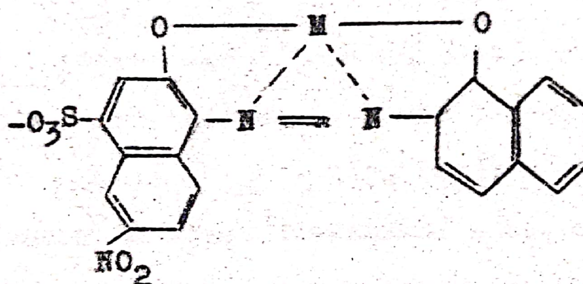
sau complecşi în proporţie de 1:2 (cu Zn^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}) după reacţia:



$$M^{2+} + 2H_2I^- \rightleftharpoons M(HI^-)_2 + 2H^+$$

sau în proporţie de 1:3 cu Mg^{2+} (la pH = 11,70) şi Ca^{2+} (la pH = 12,40).

Structura unui chelat cu un metal bivalent este următoarea:

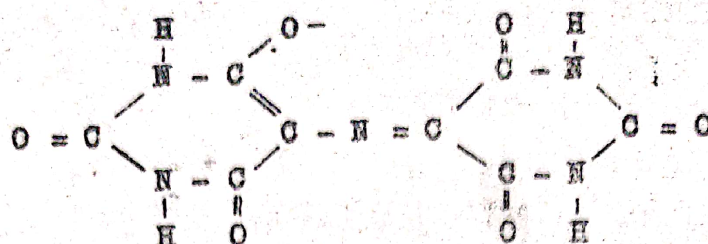


La pH = 7-11 indicatorul ca atare este colorat în albastru iar culoarea complecşilor de forma MI^- cu Mg^{2+}, Ca^{2+}, Mn^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Hg^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Fe^{3+} etc., este roşie.

In soluţie apoasă nu este prea stabil şi de aceea, fie se foloseşte o soluţie proaspătă (de maximum 2 zile), fie se face un amestec prin mojarare intimă cu NaCl sau $NaNO_3$ în proporţie 1 parte indicator: 500 părţi sare, din care se foloseşte o cantitate astfel încît soluţia să se coloreze suficient în roşu (în soluţie de cationi) sau în albastru (în soluţie de complexoni).

Soluţia de alcool izopropilic (de 99%) este stabilă cîteva luni de zile.

<u>Murexidul</u>, este sarea de amoniu a acidului purpuric, se notează cu H_4I^- şi are următoarea structură:



Formează complecşi în raportul 1:1, adică de forma MH_2I^- cu Ni^{2+} (galben la pH = 9), Cu^{2+} (portocaliu la pH = 9), Ca^{2+} (roşu) etc.

Soluţia indicatorului este colorată în roşu-violet la pH < 9, violet la pH = 9-11 şi albastru-violet la pH > 11.

In soluţie apoasă este mult mai nestabil decît Erio T şi de aceea se foloseşte numai în amestec de 1 parte indicator: 100 părţi NaCl sau zahăr praf.

Dintre ceilalţi indicatori complexonometrici amintim: acidul sulfosalicic, tironul, violetul de pirocatechină, ftalein-complexonul, fluorescein-complexonul (calceina), piridil-azonaftolul (PAN), ditizona etc.

Prin titrare directă cu compexon în condiţii determinate de pH şi cu indicatori potriviţi se pot doza complexonometric foarte mulţi cationi (Mg^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+} Hg^{2+}, Pb^{2+}, Mn^{2+}, ..., Ni^{2+}, Co^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+} etc.) sau amestecuri de cationi.

In unele cazuri este mai indicat să se trateze soluţia de analizat cu un exces de complexon, apoi să se titreze excesul cu o soluţie titrată de $MgSO_4$, de $ZnSO_4$ sau de $MnSO_4$. Acest procedeu este recomandabil atunci cînd pentru titrarea directă nu există un indicator potrivit sau reacţia directă are loc cu o viteză prea mică. In felul acesta se pot doza Ni^{2+}, Co^{2+}, Pb^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+}, Fe^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, Ce^{4+} etc.).

Nu putem epuiza aici toate posibilităţile de dozare pe

care le oferă folosirea complexonilor în analiza volumetrică. Pentru o trecere în revistă a acestor posibilități se poate consulta "Chimie analitică cantitativă, Volumetria" de C.Liteanu, Ed.didactică și pedagogică, București, 1964.

4.3. Curba de titrare prin reacții cu formare de complexonați.

Dacă considerăm că se titrează un ion metalic (notat cu Me) cu un complexon (notat cu Z), are loc reacția:



$$Me + Z \rightleftharpoons MeZ.$$

O parte din complexonatul format este disociat și, aplicînd legea acțiunii maselor, se obține:

$$K_s = \frac{[MeZ]}{[Me][Z]} \quad \text{și} \quad K_i = \frac{[Me][Z]}{[MeZ]}$$

K_s și K_i reprezintă constantele de stabilitate și respectiv nestabilitate ale complexonatului. Se vede ușor că:

$$K_s = \frac{1}{K_i}$$

Pînă în momentul echivalenței, concentrația ionului Me se poate calcula ținînd seama de concentrația sa inițială C_1, de gradul de avansare a titrării e, de volumul inițial al soluției V_1 și de volumul soluției în momentul considerat, V_2.

$$[Me] = C_1 \cdot \frac{100-e}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2} \text{ iar } pMe = -\log[Me].$$

De exemplu, la titrarea a 50 ml soluție 0,1 M de ion Ca^{2+} cu complexon pînă la un grad de avansare a titrării de 99,9%, dacă volumul final este de 75 ml, concentrația ionului Ca^{2+} este de:

$$[Ca^{2+}] = 0,1 \cdot \frac{100-99,9}{100} \cdot \frac{50}{75} = 6,67 \cdot 10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

și

$$pCa = 4,176$$

La echivalență concentrația ionului Me este egală cu concentrația complexonului Z:

$$[Me] = [Z]$$

Inlocuind $[Z]$ în expresia constantei de nestabilitate și rezolvînd în raport cu $[Me]$ se obține:

$$[Me] = \sqrt{K_1 \cdot [MeZ]} \quad \text{în care } [MeZ] = C_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Altfel, pentru exemplul de mai sus, dacă se titrează cu complexon III:

$$[Ca^{2+}] = \sqrt{2.10^{-11}.0,1 \cdot \frac{50}{75}} = 1,15.10^{-6} \text{ ioni g/l și } pCa = 5,94$$

După momentul echivalenței se poate calcula concentrația complexonului în exces, valoarea obținută se introduce în expresia constantei de nestabilitate și se rezolvă în raport cu $[Me]$, în succesiunea convenabilă. Dacă concentrația soluției de complexon este C_2, atunci pentru un grad de avansare a titării e %:

$$[Z] = C_2 \cdot \frac{e - 100}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

și

$$[Me] = \frac{K_1 \, [MeZ]}{[Z]} \quad \text{în care } [MeZ] = C_1 \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Astfel, pentru exemplul de mai sus, dacă concentrația complexonului este 0,2 M, celelalte valori rămînînd aproximativ aceleași, și la un grad de avansare a titrării de 100,1%, vom avea:

$$[Ca^{2+}] = 2.10^{-11} \cdot \frac{0,1 \cdot \frac{50}{75}}{0,2 \frac{0,1}{100} \cdot \frac{50}{75}} = 10^{-8} \text{ ionig/l}$$

și

$$pCa = 8.$$

Foarte aproape de punctul de echivalență, înainte și după acesta, trebuie ținut seama și de faptul că concentrațiile ionului Me netitrat sau Z în exces, ajung de același ordin de mărime cu concentrațiile acelorași ioni provenind din disocierea complexonatului și deci, înainte de echivalență:

$$[Me]_{total} = [Me]_{netitrat} + [Me]_{MeZ}$$

iar după echivalență:

$$[Z]_{total} = [Z]_{exces} + [Z]_{MeZ}$$

Pentru calcule mai exacte, trebuie să se folosească aceste valori. De asemenea trebuie să se țină seama de influența pH-ului asupra constantei de nestabilitate a complexonatului.

Cu valorile pMe calculate se construiește curba de titrare care are forma din fig.18(p.98) curba plină.

In mod analog se calculează pMe pentru cazul cînd o soluție de complexon se titrează cu soluția de ion Me.

4.4. Prepararea unei soluții titrate de complexon III.

A. In cazul în care complexonul III este suficient de pur soluția se prepară cîntărind la balanța analitică o cantitate de sare necesară preparării unei soluții 0,05 M.

Soluțiile mai diluate de 0,01 M, își modifică concentrația în timp dacă se păstrează în vase de sticlă "moale" datorită Ca^{2+} din sticlă.

Soluțiile mai concentrate sînt stabile, dar se recomandă totuși ca sticla în care se va păstra soluția să fie ținută cîteva ore cu o soluție fierbinte de complexon III.

Pentru a prepara 1000 ml soluție 0,05 M de complexon III se cîntăresc la balanța analitică 18,612 g sare disodică.

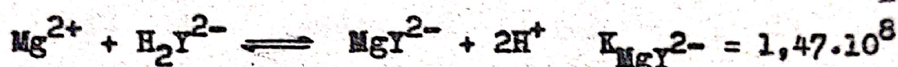
($Na_2H_2Y \cdot 2H_2O$ = 372,25 g) T = 0,01861 g/ml

B. Cînd complexonul III nu este suficient de pur, se

prepară o soluție aproximativ 0,05 M căreia i se stabilește titrul cu ajutorul unei substanțe etalon: $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $Mg(IO_3)_2 \cdot 4H_2O$.

4.5. Dozarea complexonometrică a calciului și magneziului.

Determinarea complexonometrică a ionilor de Ca^{2+} și Mg^{2+} se bazează pe proprietatea complexonului III (sarea disodică a acidului etilendiamino-tetraacetic) de a forma complecşi cu aceştia conform reacţiilor:



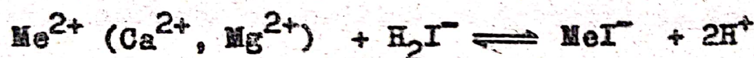
$$Mg^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons MgY^{2-} + 2H^+ \quad K_{MgY^{2-}} = 1,47 \cdot 10^8$$



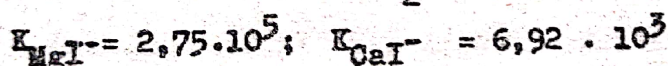
$$Ca^{2+} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons CaY^{2-} + 2H^+ \quad K_{CaY^{2-}} = 5,01 \cdot 10^{10}$$

Dintre indicatorii cei mai folosiţi la determinarea complexonometrică a Ca^{2+} şi Mg^{2+} sînt eriocrom negru T şi murexidul.

Eriocrom negru T, formează chelato-complecşi de culoare roşie, atît cu Ca^{2+} cît şi cu Mg^{2+}.



$$Me^{2+} (Ca^{2+}, Mg^{2+}) + H_2I^- \rightleftharpoons MeI^- + 2H^+$$



$$K_{MgI^-} = 2,75 \cdot 10^5; \quad K_{CaI^-} = 6,92 \cdot 10^3$$

La sfîrşitul titrării, după adăugarea cantităţii echivalente de H_2Y^{2-}, în soluţie se găseşte liber anionul colorat H_2I^-:



$$\underset{\text{roşu}}{MeI^-} + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons \underset{\text{albastru}}{H_2I^-} + MeY^{2-}$$

Stabilitatea complexonaţilor de Ca^{2+} şi Mg^{2+} scade mult odată cu scăderea pH-ului aşa încît dozarea acestor ioni se face la pH = 10, ceea ce se realizează cu o soluţie tampon ($NH_4Cl + NH_4OH$).

Murexidul, formează cu ionul Ca^{2+} un complex relativ stabil de culoare roşie în mediu puternic alcalin (pH = 13).



$$Ca^{2+} + H_4I^- \rightleftharpoons CaH_2I^- + 2H^+$$

La sfîrşitul titrării, în soluţie se găseşte liber anionul colorat:



$$CaH_2I^- + H_2Y^{2-} \rightleftharpoons H_4I^- + CaY^{2-}$$

roşu   violet

In aceste condiţii Mg^{2+} nu formează complex cu murexidul.

Pe baza comportării faţă de cei doi indicatori se trage concluzia că se poate determina Ca^{2+} prin titrare cu o soluţie de complexon III de titru cunoscut în prezenţa de murexid la pH = 13, iar suma Ca^{2+} şi Mg^{2+} în prezenţă de eriocrom negru T, la pH = 10.

In mediu puternic alcalin (pH = 13), cantităţile mici de Mg^{2+} nu precipită deloc sau după un timp îndelungat.

In astfel de condiţii Ca^{2+} se poate determina suficient de exact. Dacă în soluţie Mg^{2+} se găseşte într-o cantitate mai mare, rezultatele obţinute pot fi cu cîteva procente mai scăzute datorită coprecipitării lui cu $Mg(OH)_2$. Pentru a evita aceasta, se adaugă zaharoză sau acid tartric şi clorhidrat de hidroxilamină.

<u>Modul de lucru</u>.

Din soluţia substanţei de analizat se măsoară pentru fiecare determinare un volum care să necesite la titrare aproximativ 2 ml soluţie 0,05 M de complexon III.

<u>Determinarea Ca^{2+} în prezenţă de Mg^{2+}</u>.

Se adaugă la proba măsurată 1 ml soluţie de NaOH şi se diluează la aproximativ 10 ml. Se introduce murexid pînă ce soluţia devine roşie.

Se titrează cu o soluţie de complexon III de titru cunoscut din microbiuretă pînă la schimbarea culorii în violet.

Determinarea sumei Mg^{2+} + Ca^{2+}.

Intr-o altă probă ce conține aceleași cantități de Ca^{2+} și Mg^{2+}, se adaugă 2 ml soluție tampon (70 g NH_4Cl și 570 ml soluție NH_3 cu d = 0,9 pentru un litru) și o mică cantitate de eriocrom negru T pînă soluția se colorează în roz.

Se titrează cu o soluție de complexon III pînă la virajul culorii la albastru.

Calculul rezultatelor.

$$Ca\ \% = \frac{T \cdot n_1 \cdot 40,08}{372,25 \cdot a} \cdot 100$$

$$Mg\ \% = \frac{T(n_2 - n_1) \cdot 24,31}{372,25 \cdot a} \cdot 100$$

T = titrul soluției de complexon III (g/ml).

n_1 = volumul de soluție de complexon III folosit la determinarea Ca^{2+} (ml).

n_2 = volumul de soluție de complexon III folosit la determinarea Ca^{2+} + Mg^{2+} (ml).

a = cantitatea de substanță de analizat din soluția titrată (g).

Observații.

- Dacă în soluție Mg^{2+} se găsește într-o cantitate mai mare, după ce s-a determinat suma Ca^{2+} + Mg^{2+}, se precipită Ca^{2+} sub diferite forme ($CaCO_3$, $CaSO_3$, $CaWO_4$) și după filtrare se determină Mg^{2+} în filtrat, la pH 10, în prezență de erio T.

- Ca^{2+} și Mg^{2+} pot fi determinați în aceeași soluție în modul următor:

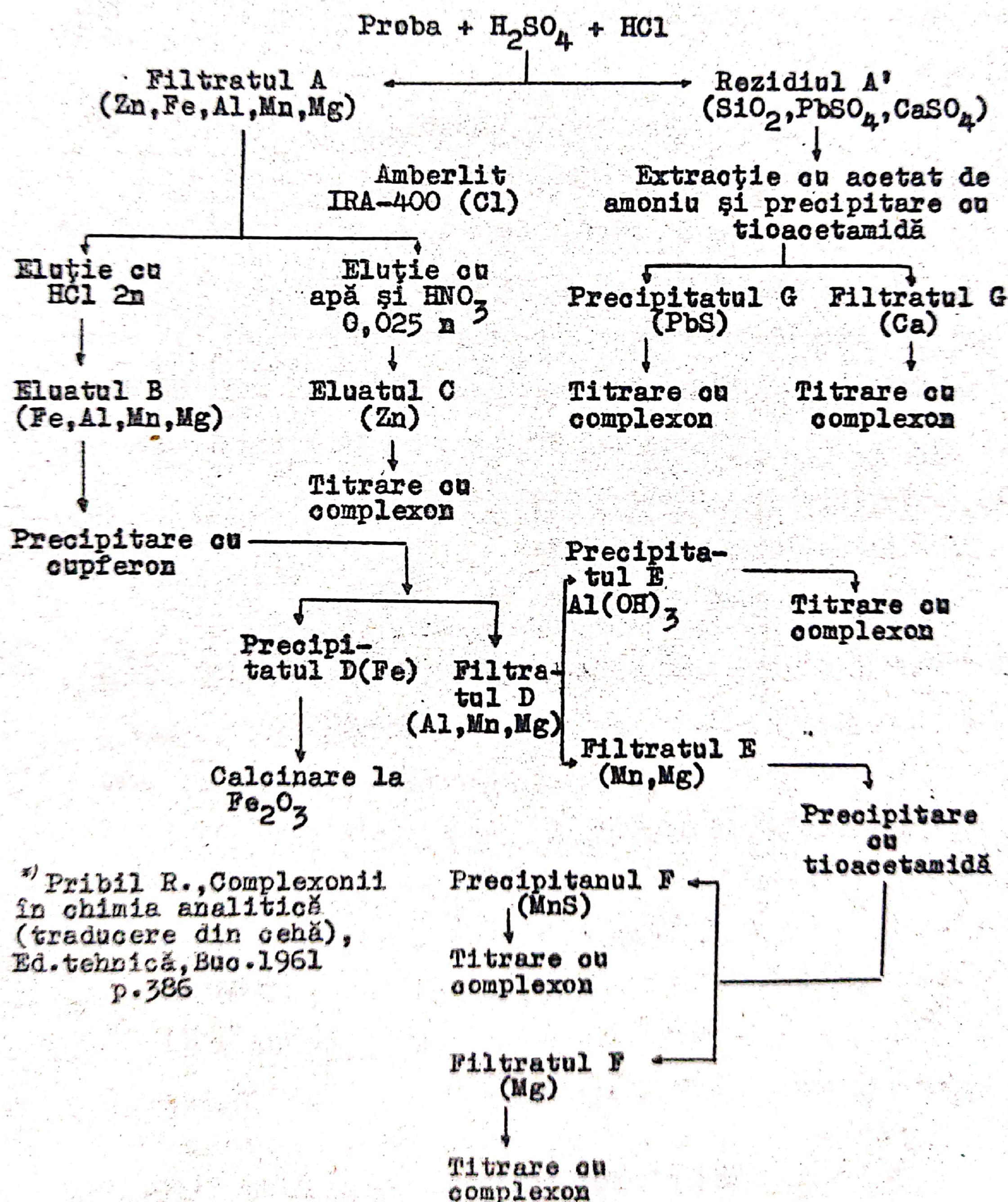
Se determină întîi Ca^{2+} la pH 13 cu complexon III în prezență de murexid. Apoi se distruge murexidul prin acidulare

slabă şi încălzire uşoară pînă la decolorarea soluţiei. Se neutralizează cu NaOH, se aduce la pH 10 cu soluţie tampon amoniacală şi se titrează Mg^{2+} în prezenţă de eriocrom negru T.

4.6. Analiza minereurilor de zinc şi plumb complexonometric.

După Amin şi Farah*) analiza acestor minereuri reprezintă un exemplu de analiză complexonometrică aproape completă.

Schema de analiză este următoarea:



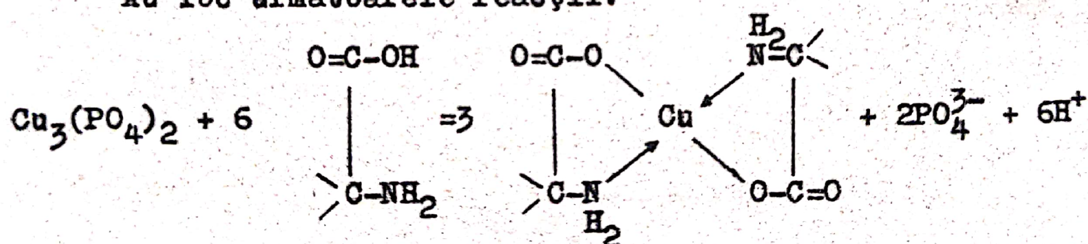
*) Pribil R., Complexonii în chimia analitică (traducere din cehă), Ed. tehnică, Buc. 1961 p. 386

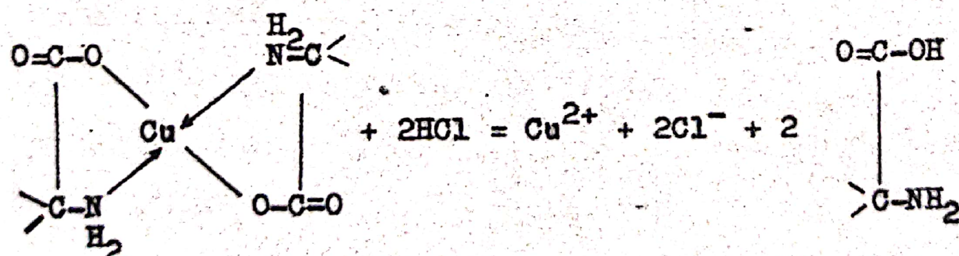
DOZAREA SUBSTANTELOR ORGANICE - COMPLEXONOMETRIC.

Complexonometric, prin metode directe sau indirecte, pe lîngă cationi şi anioni anorganici, se pot doza şi o serie de substanţe organice: - dioximele, hidrazida izonicotinică, esteri, aminoacizi, săruri cuaternare de amoniu, nitro- şi nitroso-derivaţi, aldehide, hidroxilamina, hidrazina şi derivaţii etc.

a) Dozarea aminoacizilor după reacţia cu $Cu_3(PO_4)_2$. (B. Buděšinský, 1957). Soluţiei aminoacidului i se adaugă o suspensie proaspăt scuturată de fosfat de cupru. Se scutură bine 1-2 minute, apoi se lasă 5 minute şi se centrifughează 5 minute. Din soluţia limpede de deasupra se pipetează 5-10 ml, se adaugă 1 ml HCl şi 3 picături PAN (soluţie etalonică 1%). Se titrează cuprul cu complexon III 10^{-2} m pînă la virajul culorii de la roşu-violet la galben-verzui.

Au loc următoarele reacţii:



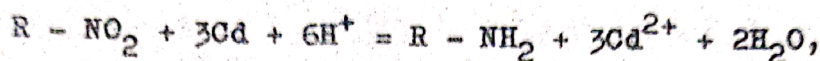




b) Metode bazate pe interacţiunea redox cu metalele sau cu complexonaţii metalelor.

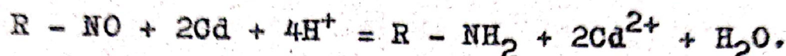
1) Dozarea unor nitro- şi nitrozoderivaţi (B. Buděšinský,

1957). Soluției metanolice care conține aproximativ 0,8 mvali substanță i se adaugă (la rece) 5 foițe de cadmiu metalic, apoi se îndepărtează aerul cu un curent de CO_2. Se adaugă 5 ml HCl 7.10^{-1} m, se închide imediat flaconul și se scutură 60 minute. Are loc următoarea reacție:



$$R - NO_2 + 3Cd + 6H^+ = R - NH_2 + 3Cd^{2+} + 2H_2O,$$

respectiv



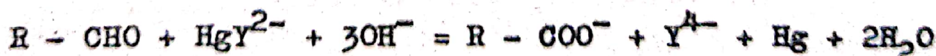
$$R - NO + 2Cd + 4H^+ = R - NH_2 + 2Cd^{2+} + H_2O.$$

Se scoate dopul și se toarnă cît mai repede soluția de deasupra foițelor de cadmiu. Se spală de 3 ori cu apă, se neutralizează soluția cu NaOH, apoi se aduce la pH-10 cu tampon $NH_4Cl + NH_4OH$ și se titrează Cd^{2+} rezultat prin reducerea nitro-, respectiv nitrosoderivatului, cu complexon III 5.10^{-2} m, în prezență de erio T, pînă la virajul culorii de la roșu la albastru.

Se execută și o probă în alb, iar consumul de complexon III astfel stabilit se scade din volumul folosit de determinarea respectivă.

Prin această metodă se poate determina: nitrometanul, nitroetanul, nitrociclohexanul, nitrobenzenul, 4-nitrotoluenul, 2-nitrofenolul, acidul 4-nitrobezoic, cloramfenicolul, 1-nitrozo- 2-naftolul, nitrozobenzenul etc.

2) <u>Dozarea aldehidelor, hidroxilaminei, hidrazinei și derivaților săi prin oxidarea cu HgY^{2-}</u>. Aldehidele sînt oxidate de complexonatul mercuric după reacția:



$$R - CHO + HgY^{2-} + 3OH^- = R - COO^- + Y^{4-} + Hg + 2H_2O$$

iar hidroxilamina, hidrazina și derivații săi sînt oxidați după reacția:



$$2NH_2OH + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2O + 2Y^{4-} + 2Hg + 5H_2O,$$

respectiv



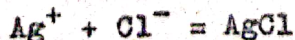
$$R - NH - NH_2 + 2HgY^{2-} + 4OH^- = N_2 + ROH + 2Y^{4-} + 2Hg + 3H_2O.$$

Se lucrează în modul următor. Substanța cîntărită, corespunzătoare la 0,2-0,4 mvali aldehidă, respectiv hidroxilamină sau 0,1-0,2 mvali hidrazină sau derivat de hidrazină, se dizolvă sau se suspendă în 10 ml apă, se adaugă apoi 10 ml complexonat mercuric 10^{-1} m (pentru preparare C.Liteanu, Volumetrie, ed.V-a, 1969, p.620) și n ml KOH 10 m după cum urmează: 5 pentru aldehida formică, 1,5 pentru d-glucoză, d-galactoză, maltoză și lactoză, 5 pentru aldehida benzoică, 0,2 pentru clorhidrat de hidroxilamină, 5 pentru sulfat de hidrazină, hidrazida izonicotinică și semicarbazidă și 2 pentru fenilhidrazină. Se agită la 20-25°C, 60 minute pentru aldehide, 15 minute pentru hidroxilamină și fenilhidrazină, 30 minute pentru sulfat de hidrazină, 60 minute pentru semicarbazidă și 90 minute pentru hidrazida izonicotinică. In continuare se diluează cu 50 ml apă, se adaugă 50 mg amestec 1:100 de albastru de metiltimol cu KNO_3 și HNO_3 10 m pînă la trecerea culorii soluției de la albastru la galben. Se mai adaugă acum 1 g urotropină și se titrează complexonul III, rezultat prin reducerea complexonatului mercuric, cu o soluție de $Pb(NO_3)_2 \cdot 5 \cdot 10^{-2}$ m, pînă la trecerea culorii de la galben la albastru. Este necesar să se execute și o probă în alb, urmînd să se scadă volumul din soluția de Pb^{2+}, astfel stabilit, din volumul folosit la determinarea respectivă.

IV.5. Volumetria prin reacții de precipitare.

5.1. Generalități

Această parte a volumetriei reunește metodele care se bazează pe reacții cu formare de precipitate în special ale ionului Ag^+, ca de exemplu:



$$Ag^+ + Cl^- = AgCl$$

In afara sărurilor de argint, pentru alte metode volume-

trice bazate pe reacţii cu formare de precipitate se folosesc şi alte săruri. Astfel cu soluţii de azotat sau acetat de plumb se pot doza ionii SO_4^{2-}, PO_4^{3-}. Ionul PO_4^{3-} se mai poate doza prin titrare cu $Bi(NO_3)_3$ sau cu $MgCl_2$.

Tot prin reacţii de precipitare se pot doza cationii: Ag^+ (prin titrare cu cloruri, cu bromuri, cu ioduri sau cu tiocianaţi), Zn^{2+}, Bi^{3+} şi Pb^{2+} (prin titrare cu ferocianură de potasiu), Ba^{2+} (prin titrare cu sulfaţi), Cu^{2+}, Zn^{2+}, Cd^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+} (prin tratare cu piridină şi tiocianat în exces, aceasta fiind apoi titrat cu $AgNO_3$) etc.

Pentru ca o reacţie cu formare de precipitat să poată fi folosită în volumetrie este necesar ca solubilitatea precipitatului să fie cît mai mică, în jurul punctului de echivalenţă să aibă loc o variaţie mare a concentraţiei ionului cu care se face titrarea sau a ionului care se precipită, viteza reacţiei de precipitare să fie mare, precipitatul obţinut să aibă o compoziţie bine determinată şi sfîrşitul titrării să fie pus uşor în evidenţă. Dacă aceste condiţii nu sînt îndeplinite, titrarea se face cu erori care pot face ca reacţia respectivă să devină inutilizabilă în volumetrie.

In cele ce urmează ne vom referi la metodele volumetrice care folosesc reacţii cu formare de precipitate ale ionului Ag^+. Aceste metode sînt reunite în partea volumetriei numită argentometrie.

Prin metode argentometrice se pot doza ionii Cl^- (metodă cu cea mai mare importanţă practică), Br^-, I^-, SCN^-, CN^-, PO_4^{3-}, AsO_4^{3-} precum şi piperazina şi hidrazida izonicotinică.

Pentru sesizarea sfîrşitului titrării, în argentometrie există diferite metode:

- observarea momentului cînd încetează formarea de pre-

cipitat (metoda Gay-Lussac);

- folosirea ca indicator a $K_2Cr_2O_4$, care în soluție neutră cu ionii de Ag^+ în exces formează un precipitat roșu-cărămiziu (metoda Mohr);

- folosirea indicatorilor de adsorbție, în special fluoresceina și eozina (metoda Fajans);

- folosirea ca indicator a ionului Fe^{3+} (la titrarea excesului de $AgNO_3$ cu SCN^-) care cu ionii SCN^- în exces produce colorarea în roșu a soluției prin formarea ionului $Fe(SCN)^{2+}$ (metoda Volhard).

Este evident că în cazul formării unui precipitat între indicator și ionul cu care se titrează, solubilitatea acestuia trebuie să fie mai mare decît cea a precipitatului format în urma reacției de titrare.

Apariția precipitatului colorat sau a produsului colorat solubil între indicator și ionul cu care se titrează, trebuie să aibă loc la punctul de echivalență sau cît mai aproape de punctul de echivalență. Pentru aceasta este necesară anumită concentrație a indicatorului în soluție, respectiv trebuie să se introducă o anumită cantitate de indicator la începutul titrării.

La prezentarea lucrărilor practice se va arăta și calculul cantității de indicator ce trebuie introdus în soluția de titrat, pentru ca schimbarea de culoare să aibă loc la punctul de echivalență.

Aici vom arăta cum se calculează diferite puncte de pe curba de titrare, reprezentată în coordonate grad de avansare a titrării - pAg.

Să presupunem că se titrează V_1 ml soluție de clorură cu concentrația c_1 ioni g/l cu o soluție de azotat de argint cu

concentrația c_2 ioni g/l. Pentru a trasa curba de titrare trebuie calculată concentrația ionilor de Ag^+ și apoi pAg în diferite momente ale titrării.

Pînă la punctul de echivalență a titrării concentrația ionilor Ag^+ este cea rezultată din dizolvarea precipitatului de AgCl, care se găsește în prezență de ioni Cl^- netitrați încă. Plecînd de la expresia produsului de solubilitate a AgCl, în care se înlocuiește concentrația ionului Cl^- cu valoarea ei în diferite momente ale titrării, se poate calcula concentrația ionilor de Ag^+ și apoi pAg, astfel:

$$P_{AgCl} = [Ag^+]\,[Cl^-] \quad \text{și} \quad [Ag^+] = \frac{P_{AgCl}}{[Cl^-]} \text{ ioni g/l.}$$

Concentrația ionilor Cl^- se calculează în funcție de gradul de avansare a titrării, de concentrația inițială a soluției și de diluarea ei în momentul respectiv. Astfel, la un grad de titrare de f %, concentrația clorurii se micșorează datorită precipitării, devenind $c_1 \cdot \frac{100-f}{100}$; dacă volumul soluției s-a mărit de la V_1 la V_2, concentrația reală a ionului Cl^- din soluție este și mai mică și anume, este:

$$[Cl^-] = c_1 \cdot \frac{100 - f}{100} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

Ținînd cont că V_2 este egal cu volumul inițial (V_1) la care se adaugă volumul de soluție de azotat de argint și că acesta din urmă depinde de gradul de avansare al titrării și de raportul între concentrația inițială c_1 a ionului Cl^- și concentrația c_2 a soluției de azotat de argint, se poate scrie:

$$V_{AgCl} = V_1 \frac{f}{100} \cdot \frac{c_1}{c_2}; \; V_2 = V_1\left(1 + \frac{f}{100} \cdot \frac{c_1}{c_2}\right),$$

$$[Cl^-] = C_1 \cdot \frac{100-f}{100} \cdot \frac{V_1}{V_1(1+\frac{f}{100}\cdot\frac{C_1}{C_2})} = C_1 \cdot \frac{100-f}{100+f\cdot\frac{C_1}{C_2}}$$

şi deci:

$$[Ag^+] = \frac{P_{AgCl}}{C_1 \cdot \frac{100-f}{100+f\cdot\frac{C_1}{C_2}}}$$

Astfel, la titrarea a 75 ml soluţie de NaCl 0,03 N cu o soluţie 0,1 N de $AgNO_3$ pînă la 99% NaCl titrat:

$$[Ag^+] = \frac{1,7.10^{-10}}{0,03 \cdot \frac{100-99}{100+99\cdot\frac{0,03}{0,1}}} = 7,35.10^{-7} \text{ ioni g/l}$$

şi   pAg = 6,13.

In momentul echivalenţei concentraţia ionului de Ag^+ şi cea a ionului Cl^- sînt egale. Din produsul de solubilitate, ţinînd seama de acest fapt se scoate:

$$[Ag^+] = \sqrt{P_{AgCl}} = \sqrt{1,17.10^{-10}} \approx 1,3.10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

şi   pAg = 4,89.

După punctul de echivalenţă, concentraţia ionilor de Ag^+ se calculează din valoarea excesului introdus, ţinînd seama de concentraţia soluţiei de azotat de argint şi de diluare, adică după acelaşi raţionament după care s-a calculat mai sus concentraţia ionilor Cl^-. In acest caz, deoarece diferenţa 100-f ar avea valoare negativă se ia diferenţa f-100.

$$[Ag^+] = C_2 \cdot \frac{f-100}{100+f\cdot\frac{C_1}{C_2}} \text{ ioni g/l.}$$

Astfel, pentru exemplul de mai sus, la un grad de avansa-

re a titrării de 101%:

$$[Ag^+] = 0,1 \cdot \frac{101-100}{100+101 \cdot \frac{C_1}{C_2}} = 7,67 \cdot 10^{-4} \text{ ioni g/l}$$

şi $\quad pAg = 3,115.$

Foarte aproape de punctul de echivalenţă, pentru calculul exact al valorii pAg trebuie să se ţină seama şi de concentraţia ionilor Ag^+ şi Cl^- rezultaţi din dizolvarea precipitatului de AgCl. Astfel, pentru exemplul de mai sus, cînd aproximativ 99,9% din ionul Cl^- a fost titrat, concentraţia ionului Cl^- rămas netitrat ajunge aproape de acelaşi ordin de mărime cu concentraţia ionului Cl^- rezultat din dizolvarea AgCl. Deci concentraţia totală a ionului Cl^- în soluţie este egală cu suma concentraţiilor ionului Cl^- netitrat încă şi a ionului Cl^- provenit din dizolvarea AgCl:

$$[Cl^-]_{total} = [Cl^-]_{netitrat} + [Cl^-]_{AgCl}$$

După punctul de echivalenţă, la un exces de aproximativ 0,1% ioni Ag^+, concentraţia totală în ion Ag^+ este mai mare şi anume:

$$[Ag^+]_{total} = [Ag^+]_{exces} + [Ag^+]_{AgCl}$$

Cele menţionate mai sus sînt cu atît mai valabile, cu cît soluţia care se titrează precum şi soluţia de reactiv sînt mai diluate.

Deoarece, în cadrul acestui manual nu putem trata şi aceste probleme, recomandăm a se consulta bibliografia indicată la sfîrşitul manualului.

In mod analog se calculează punctele de pe curba de titrare a unei soluţii cu ion de Ag^+, folosind ca reactiv o soluţie de clorură. In acest caz forma curbei de titrare în coordo-

nate: grad de avansare a titrării - pAg, este cea prezentată în fig.18 (curba plină) în timp ce pentru cazul precedent, forma curbei este cea trasată cu linie punctată (p. 98.)

5.2. PREPARAREA SI TITRAREA SOLUTIEI DE AZOTAT DE ARGINT

Soluţia titrată de $AgNO_3$ se foloseşte pentru dozarea anionilor şi în special a halogenurilor, cianurilor şi a tiocianaţilor.

Pentru obţinerea unei soluţii de $AgNO_3$ de titru cunoscut se poate proceda în mai multe feluri, plecînd de la:

- argint metalic pur: se cîntăreşte exact o cantitate din acesta, în funcţie de concentraţia şi volumul soluţiei ce se prepară, se dizolvă prin încălzire pe baie de apă într-un pahar în HNO_3 cu densitatea 1,20 lipsit de clor şi se evaporă pînă aproape de uscare, pentru îndepărtarea completă a oxizilor de azot rezultaţi. După răcire, se trece cantitativ cu apă distilată într-un flacon cotat şi se aduce la semn;

- azotat de argint: acesta este impurificat de obicei cu argint metalic, substanţe organice etc., şi în plus conţine apă. De aceea nu este potrivit ca substanţă titrimetrică. Dacă totuşi se găseşte un azotat de argint care să nu conţină decît apă, se usucă la adăpost de praf, la o temperatură de 150°-200°C. După răcire, se cîntăreşte exact o cantitate în raport cu concentraţia şi volumul soluţiei care se prepară, se trece cantitativ, cu apă distilată, într-un flacon cotat şi se aduce la semn.

Dacă azotatul de argint nu este suficient de pur, se prepară o soluţie de concentraţie în jurul celei dorite, cîntărînd azotatul cu aproximaţie şi solvindu-l într-un volum de apă distilată, aproximativ egal cu volumul de soluţie ce trebuie pre-

parată. Titrul exact al soluției se determină printr-o metodă potrivită. Concentrația soluției de $AgNO_3$ se poate micșora cu timpul, datorită acțiunii luminii și a substanțelor reducătoare din soluție. De aceea soluția de $AgNO_3$ se păstrează în sticle brune, cu dop șlefuit (nu de plută) iar concentrația ei se verifică din timp în timp.

Prepararea soluției aproximativ 0,1 N de $AgNO_3$.

Masa echivalentă a $AgNO_3$ fiind egală numeric cu masa sa moleculară, respectiv 169,888, pentru a prepara un litru de soluție 0,1 N trebuie să se cîntărească 0,1 x 169,888 g $AgNO_3$. Se cîntăresc deci, la balanța tehnică, aproximativ 17 g $AgNO_3$, care se aduc într-o sticlă brună și se dizolvă în apă distilată. După dizolvare completă, se aduce volumul soluției la un litru cu apă distilată, apoi se agită bine pentru omogenizare.

Titrarea soluției de $AgNO_3$.

Este indicat ca titrul soluției de $AgNO_3$ să se determine prin aceeași metodă prin care se face determinarea cu ajutorul acestei soluții, deoarece în felul acesta se compensează erorile sistematice ale metodei.

Astfel, dacă soluția de $AgNO_3$ se folosește la determinarea halogenurilor în mediu neutru, titrul ei se determină cu clorură de sodiu p.a. cu masa echivalentă 58,443 sau clorură de potasiu p.a. cu masa echivalentă 74,555.

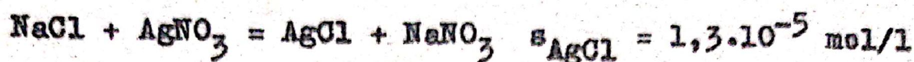
Sfîrșitul titrării se poate determina prin diferite metode:

- folosind K_2CrO_4 ca indicator (metoda Mohr),
- folosind fluoresceina ca indicator de adsorbție (metoda Fajans) etc.

Titrarea soluției de $AgNO_3$, folosind K_2CrO_4 ca indicator.

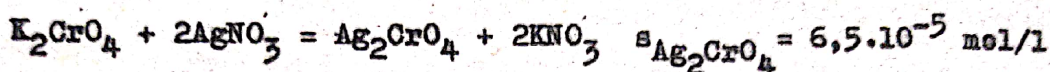
Soluția neutră de NaCl, se titrează cu soluția de $AgNO_3$

din biuretă, în prezenta K_2CrO_4 ca indicator. Pînă la punctul de echivalență are loc reacția:



$$NaCl + AgNO_3 = AgCl + NaNO_3 \quad s_{AgCl} = 1,3.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Cu un exces de $AgNO_3$, K_2CrO_4 precipită Ag_2CrO_4 roșu-cărămiziu, după reacția:



$$K_2CrO_4 + 2AgNO_3 = Ag_2CrO_4 + 2KNO_3 \quad s_{Ag_2CrO_4} = 6,5.10^{-5} \text{ mol/l}$$

Pentru ca precipitatul de Ag_2CrO_4 să se producă în momentul echivalenței este necesar ca în soluție să existe o cantitate determinată de K_2CrO_4, care se calculează astfel:

AgCl dizolvată, se găsește disociată după reacția:



$$AgCl \longrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

In momentul echivalenței, concentrațiile ionilor Ag^+ și Cl^- sînt egale:

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

După definiția produsului de solubilitate se poate scrie:

$$P_s = [Ag^+][Cl^-] = 1,7.10^{-10} = [Ag^+]^2$$

De aici rezultă că în momentul echivalenței:

$$[Ag^+] = \sqrt{P_s(AgCl)} = 1,3.10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

Pentru ca precipitatul de Ag_2CrO_4 să se formeze, este necesar ca: $[Ag^+]^2 . [CrO_4^{2-}] = P_s(Ag_2CrO_4) = 1,1.10^{-12}$.

De aici se calculează concentrația ionilor de CrO_4^{2-} pentru care Ag_2CrO_4 începe să se formeze în momentul echivalenței:

$$[CrO_4^{2-}] = \frac{1,1.10^{-12}}{(1,3.10^{-5})^2} = 6,47.10^{-3} \text{ ioni g/l}$$

Presupunînd că în momentul echivalenței volumul soluției este de 100 ml, cantitatea de K_2CrO_4 din soluție trebuie să fie:

$$6,47.10^{-3}.194,2.\frac{100}{1000} = 0,125 \text{ g } K_2CrO_4$$

Dacă se folosește o soluție de K_2CrO_4 de 5%, această cantitate se găsește în 2,5 ml.

Dar, în porțiunea de soluție unde ajunge soluția de $AgNO_3$, se formează Ag_2CrO_4 chiar înainte de momentul echivalenței, însă la agitare acesta este descompus de ionii Cl^- încă neprecipitați, după reacția: $Ag_2CrO_4 + 2Cl^- = 2AgCl + CrO_4^{2-}$.

Aproape de momentul echivalenței, cînd concentrația ionilor de Cl^- este mică, viteza reacției scade mult și de aceea trebuie ca soluția să se agite energic 5-7 secunde după fiecare adăugare de soluție de $AgNO_3$, avînd în vedere și faptul că o parte din ionii Cl^- sînt adsorbiți de precipitatul de AgCl.

Chiar în aceste condiții există posibilitatea ca persistența culorii datorită Ag_2CrO_4 să aibă loc înainte de punctul de echivalență.

De aceea este recomandabil ca concentrația ionilor CrO_4^{2-} să fie puțin mai mică decît cea calculată mai înainte, deci să se ia numai 2 ml soluție 5% de K_2CrO_4 pentru 100 ml soluție la sfîrșitul titrării.

Clorura de sodiu "pentru analiză" (p.a.) nu se poate folosi ca atare pentru titrarea soluției de $AgNO_3$, deoarece poate conține apă adsorbită datorită higroscopicității. Pentru eliminarea apei, clorura de sodiu p.a. se încălzește în capsulă sau creuzet de porțelan la 500-600°C pînă la greutate constantă și apoi se păstrează în exicator.

Modul de lucru.

Soluția din vasul de titrare, conținînd 0,15-0,20 g NaCl, se diluează la aproximativ 75 ml cu apă distilată, se tratează cu 2 ml soluție 5% K_2CrO_4 și se titrează cu soluție de $AgNO_3$ dintr-o biuretă, agitînd continuu și energic, mai ales spre sfîrșitul titrării, pînă cînd suspensia din vasul de titrare

se colorează în roz slab, culoare ce persistă și după agitare aproximativ 10 secunde.

<u>Calculul titrului soluției de $AgNO_3$</u>

$$T = \frac{a \cdot 169,888}{n \cdot 58,454} \text{ g } AgNO_3/ml$$

în care:

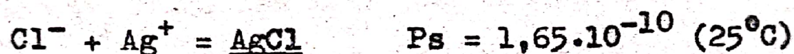
a = cantitatea de NaCl pentru o titrare (g)

n = cantitatea de soluție $AgNO_3$ folosită pentru titrarea celor <u>a</u> grame NaCl (ml).

5.3. DOZAREA CLORURILOR IN PREZENTA CROMATULUI ALCALIN DREPT INDICATOR

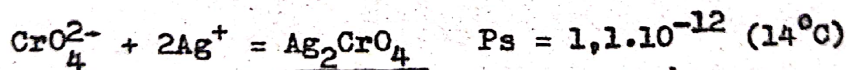
-(METODA MOHR)-

Ionii Cl^- din soluția neutră sau slab alcalină, sînt precipitați prin adăugarea unei soluții de $AgNO_3$, sub formă de AgCl după reacția:



$$Cl^- + Ag^+ = \underline{AgCl} \qquad Ps = 1,65 \cdot 10^{-10}\ (25^\circ C)$$

Ca indicator se utilizează K_2CrO_4 care la punctul de echivalență cu ionii de Ag^+ în exces, formează un precipitat roșu-cărămiziu de Ag_2CrO_4 conform reacției:



$$CrO_4^{2-} + 2Ag^+ = \underline{Ag_2CrO_4} \qquad Ps = 1,1 \cdot 10^{-12}\ (14^\circ C)$$

Valoarea pH-ului trebuie să fie cuprinsă între 6,5-10,3. In soluții cu alcalinitate mare, ionii de Ag^+ se separă sub formă de Ag_2O brun-negru. In soluții cu pH-ul mai mic de 6,5 au loc reacțiile:



$$CrO_4^{2-} + H^+ \rightleftharpoons HCrO_4^-$$



$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons Cr_2O_7^{2-} + H_2O$$

Odată cu formarea ionilor de $Cr_2O_7^{2-}$ concentrația ionilor de CrO_4^{2-} nu mai este suficientă pentru a precipita cu un mic ex-

[illegible] de Ag^+. In ambele cazuri se intrebuinţează o cantitate mai mare de $AgNO_3$. Dacă soluţia este acidă, se neutralizează cu $NaHCO_3$ (lipsit de cloruri).

In prezenţa sărurilor de amoniu, titrarea nu se poate efectua la un pH mai mare de 7,2. Peste acest pH, în prezenţa sărurilor de amoniu, ionul Ag^+ formează ionul complex $[Ag(NH_3)_2]^+$, rezultînd, evident erori în plus, datorită consumului mărit de $AgNO_3$.

Prezenţa cationilor care cu ionii CrO_4^{2-} dau cromaţi greu solubili la pH = 6-10 (Ba^{2+}, Pb^{2+} etc.), împiedică titrarea. Acelaşi efect îl au şi substanţele care formează cu ionul Ag^+ precipitate sau complecşi stabili la pH = 6,5-10.

Intrucît solubilitatea Ag_2CrO_4 creşte cu temperatura, titrarea se conduce la rece.

<u>Modul de lucru</u>.

Din soluţia probei de analizat se ia un volum măsurat exact (cu un conţinut de Cl^- încît să consume la titrare între 25-30 ml soluţie $AgNO_3$ 0,1 N) se diluează cu apă pînă la 75 ml, se adaugă 2 ml soluţie 5% K_2CrO_4 şi se titrează cu o soluţie de $AgNO_3$ de titru cunoscut, picătură cu picătură şi agitînd continuu, pînă cînd precipitatul alb din flaconul de titrare se colorează în roz slab.

<u>Calculul analizei</u>.

Conţinutul procentual de clor din proba analizată se calculează cu relaţia:

$$Cl\,\% = \frac{nT \cdot 35,457 \cdot 100}{a \cdot 169,888}$$

în care:

n = cantitatea de soluţie de $AgNO_3$ consumată la titrare (ml).

T = titrul soluției de $AgNO_3$ (g/ml).

a = cantitatea de probă din soluția titrată (g).

5.4. PREPARAREA SI TITRAREA UNEI SOLUTII APROXIMATIV 0,1 N DE TIOCIANAT DE AMONIU

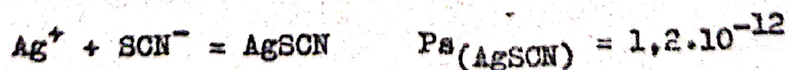
Soluțiile titrate de tiocianat de amoniu sînt folosite ca reactiv de dozare volumetrică a clorurilor, bromurilor, iodurilor, argintului etc.

NH_4SCN datorită higroscopicității sale ridicate nu poate fi folosit ca substanță etalon la prepararea soluțiilor cu titru cunoscut. De aceea se prepară soluții de normalitate aproximativă. Pentru stabilirea exactă a titrului se folosește una din metodele: manganometrică, complexonometrică cu complexon III, argentometrică etc.

Metoda argetometrică este cea mai des folosită pentru stabilirea titrului soluțiilor de tiocianat, mai ales cînd acestea sînt folosite la metode volumetrice bazate pe reacții de precipitare.

Titrarea soluției de NH_4SCN prin metoda argentometrică.

Un volum bine determinat de soluție de $AgNO_3$ de titru cunoscut, în prezența ionilor de Fe^{3+} drept indicator, în mediu azotic, se titrează cu soluția de tiocianat de amoniu din biuretă. Pînă la punctul de echivalență are loc reacția:



$$Ag^+ + SCN^- = AgSCN \qquad Ps_{(AgSCN)} = 1,2 \cdot 10^{-12}$$

Echivalentul-gram al NH_4SCN este numeric egal cu masa lui moleculară (M = 76,12).

La punctul final al titrării excesul de tiocianat va trece în prezența ionilor Fe^{3+} în complexul $FeSCN^{2+}$ colorat în roșu, care pentru concentrații mici de SCN^- este cel mai stabil

dintre complecşii care se formează:



$$Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$$

Deoarece ionii Ag^+ sînt puternic adsorbiţi la suprafaţa precipitatului de AgSCN punctul final al titrării va fi sesizat înaintea punctului de echivalenţă, respectiv cantitatea de SCN^- consumată va fi mai mică decît cea stoichiometrică necesară. De aceea este necesar ca în timpul titrării să se agite puternic soluţia, mai ales în apropierea punctului de echivalenţă, pentru a uşura desprinderea ionilor de Ag^+ adsorbiţi care, reacţionînd cu tiocianatul, micşorează în mod evident eroarea.

Eroarea metodei pentru condiţiile adoptate la modul de lucru este cuprinsă între ± 0,05%.

<u>Modul de lucru</u>. Intr-un flacon de titrare se introduce cu ajutorul unei biurete un volum de soluţie titrată de $AgNO_3$ astfel ca la titrare să se folosească între 30-40 ml soluţie de tiocianat. Se acidulează cu 5-6 ml soluţie de acid azotic cu D = 1,2 sau cu 10 ml soluţie 20% şi se diluează cu apă la 60-70 ml. Se introduc 1-2 ml soluţie alaun feric (40%) şi se titrează cu soluţie de tiocianat din biuretă agitînd puternic pînă la apariţia unei coloraţii roz slab persistente.

<u>Calculul titrului</u>.

Titrul soluţiei de tiocianat se calculează cu relaţia:

$$T = \frac{n_1 \cdot T_1 \cdot 76,12}{169,888 \cdot n} \text{ g/ml, în care}$$

n_1 = cantitatea de soluţie $AgNO_3$ de titru cunoscut luată pentru o determinare (ml)

T_1 = titrul soluţiei de $AgNO_3$ (g/ml)

n = cantitatea de soluţie de tiocianat folosită la o determinare (ml)

Observații.

1. In locul NH_4SCN se poate folosi în aceleași condiții KSCN, din care se cîntăresc aproximativ 10 g pentru un litru soluție 0,1 N.

2. Ca indicator se poate folosi și $Fe(NO_3)_3$. In acest caz pentru aceleași condiții se adaugă 1,5-2,5 ml soluție saturată de $Fe(NO_3)_3$.

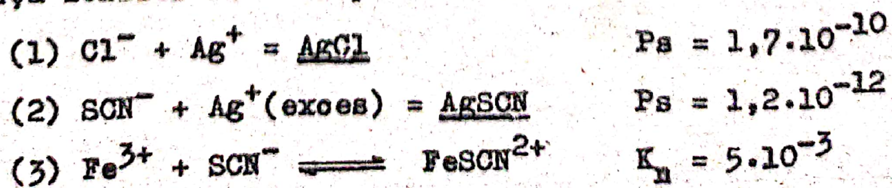
3. Acidul azotic trebuie să fie lipsit de Cl^- și oxizi de azot. Ionii de Cl^- pot precipita Ag^+, iar oxizii de azot la diluare pot forma HNO_2 care este oxidant pentru tiocianat.

4. Pentru a mări sensibilitatea reacției dintre Fe^{3+} și excesul de tiocianat, în scopul de a sesiza ușor sfîrșitul titrării, se poate adăuga la soluție alcool etilic sau acetonă. Prin scăderea constantei dielectrice a solventului, scade și gradul de disociere al complexului $FeSCN^{2+}$. In același scop se poate adăuga eter care extrăgînd într-un volum mic complexul colorat, sesizarea sfîrșitului titrării va fi mai precisă.

5.5. DOZAREA CLORURILOR PRIN PRECIPITARE CU UN EXCES DE $AgNO_3$ SI RETITRAREA ACESTUIA CU TIOCIANAT IN PREZENTA IONILOR Fe^{3+}.

(J.Volhard, 1878)

Metoda Volhard de dozare a clorurilor este o metodă indirectă întrucît la soluția de analizat se adaugă în exces un volum bine determinat de soluție de $AgNO_3$, care precipită cu ionii Cl^-, iar excesul de $AgNO_3$ se titrează cu tiocianat în prezența ionilor Fe^{3+} drept indicator. Au loc reacțiile:

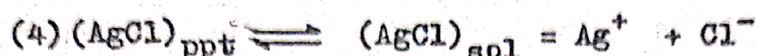


(1) $Cl^- + Ag^+ = \underline{AgCl}$ $\qquad Ps = 1,7.10^{-10}$

(2) $SCN^- + Ag^+(exces) = \underline{AgSCN}$ $\qquad Ps = 1,2.10^{-12}$

(3) $Fe^{3+} + SCN^- \rightleftharpoons FeSCN^{2+}$ $\qquad K_n = 5.10^{-3}$

Intrucît produsul de solubilitate al AgSCN este mult mai mic decît al AgCl, există posibilitatea ca după punctul de echivalență chiar pentru un exces foarte mic de NH_4SCN echilibrul reacției:



$$(4)\ (AgCl)_{ppt} \rightleftharpoons (AgCl)_{sol} = Ag^{+} + Cl^{-}$$

să fie deplasat spre dreapta și metoda nu va mai da rezultate suficient de exacte, ceea ce rezultă din considerațiile următoare.

Să presupunem că 25 ml soluție 0,1 N de clorură s-au tratat cu 50 ml soluție 0,1 N de $AgNO_3$ și excesul de $AgNO_3$ s-a titrat pînă la echivalență cu 25 ml soluție 0,1 N de tiocianat. Volumul total al soluției în momentul echivalenței este de 100 ml.

In momentul echivalenței concentrația ionilor SCN^- este egală cu:

$$[SCN^-] = \sqrt{Ps_{AgSCN}} = \sqrt{1{,}2.10^{-12}} = 1{,}1.10^{-6} \text{ ioni g/l.}$$

Pentru ca culoarea roz slab a $FeSCN^{2+}$ să fie vizibilă și să persiste este necesară, pentru o concentrație în ioni Fe^{3+} de 10^{-2} ioni g/l, o concentrație în SCN^- de 10^{-5} ioni g/l. Prin urmare trebuie adăugat un exces de soluție de tiocianat, încît concentrația ionilor SCN^- să ajungă la 10^{-5} ioni g/l. Această concentrație se obține dacă se introduc 0,03 ml soluție 0,1 N de tiocianat pentru 100 ml soluție (se ține seama că 66% din ionii SCN^- introduși reacționează cu ionii Fe^{3+} pentru a forma complexul colorat $FeSCN^{2+}$).

Dar în soluție se găsesc ionii de Ag^+, proveniți din precipitatul de AgCl dizolvat, a căror concentrație este:

$$[Ag^+] = \sqrt{Ps_{AgCl}} = \sqrt{1{,}7.10^{-10}} = 1{,}3.10^{-5} \text{ ioni g/l.}$$

In aceste condiţii produsul concentraţiei ionilor SCN^- şi Ag^+ devine mai mare decît produsul de solubilitate al AgSCN:

$$[SCN^-]\,[Ag^+] = 10^{-5} . 1,3 . 10^{-5} = 1,3 . 10^{-10}$$

Prin urmare o parte din ionii SCN^- şi Ag^+ vor reacţiona, formînd precipitatul de AgSCN, concentraţia ionilor SCN^- va scădea, echilibrul reacţiei (3) se va deplasa spre stînga şi culoarea roz slab va dispărea.

In acelaşi timp, pentru a menţine concentraţia ionilor Ag^+ în soluţie astfel încît să fie realizat produsul de solubilitate al AgCl, echilibrul reacţiei (4) se va deplasa spre dreapta şi o parte din precipitatul de AgCl se va dizolva.

Pentru a obţine din nou culoarea roz slab se va adăuga iar soluţie de tiocianat.

Dar aceasta va provoca din nou precipitarea de AgSCN şi dizolvarea precipitatului de AgCl.

Titrarea va continua astfel, depăşindu-se mult punctul de echivalenţă, pînă cînd în soluţie, concentraţia în ioni SCN^- fiind de 10^{-5} ioni g/l, concentraţiile ionilor Cl^- şi Ag^- vor satisface produsul de solubilitate atît al AgCl cît şi al AgSCN, adică pînă cînd:

$$[SCN^-]\,[Ag^+] = 1,2 . 10^{-12} \text{ şi } [Ag^+]\,[Cl^-] = 1,7 . 10^{-10}.$$

Dar concentraţia ionilor Ag^+ este determinată de concentraţia impusă a ionilor SCN^- (10^{-5} ioni g/l) şi este:

$$[Ag^+] = \frac{Ps_{AgSCN}}{10^{-5}} = \frac{1,2 . 10^{-12}}{10^{-5}} = 1,2 . 10^{-7} \text{ ioni g/l.}$$

şi deci,

$$[Cl^-] = \frac{Ps_{AgCl}}{1,2 . 10^{-7}} = \frac{1,7 . 10^{-10}}{1,2 . 10^{-7}} = 1,4 . 10^{-3} \text{ ioni g/l.}$$

Se va obține prin urmare o colorație roz slab persistentă cînd în soluție concentrația ionilor de Cl^- va fi $1,4.10^{-3}$ ioni g/l.

Pentru a calcula eroarea de titrare, trebuie calculată cantitatea de ioni g Cl^- la începutul și respectiv la sfîrșitul titrării.

La începutul titrării (înainte de a introduce soluția de $AgNO_3$) cantitatea de ioni g Cl^- este:

$$\frac{10^{-1}.25}{1000} = 2,5.10^{-3} \text{ ioni g}$$

La sfîrșitul titrării (culoare roz slab persistentă) cantitatea de ioni g Cl^- din soluție este:

$$\frac{1,4.10^{-3} \cdot 100}{1000} = 1,4.10^{-4} \text{ ioni g}$$

Eroarea de titrare este de:

$$\frac{1,4.10^{-4}}{2,5.10^{-3}} \cdot 100 = 5,6\%.$$

Avînd în vedere că viteza de dizolvare a precipitatului de AgCl este mică (mai ales dacă precipitatul este aglomerat), titrarea se va putea face cu o eroare mai mică decît cea calculată mai sus.

Pentru a evita solubilizarea precipitatului de AgCl și a obține rezultate mai precise este necesară fie separarea precipitatului de AgCl înaintea titrării cu NH_4SCN cu prealabila desorbție a ionilor de Ag (vezi observațiile la sfîrșitul referatului) fie adăugarea unui lichid (nitrobenzen) cu o constantă dielectrică mai mică decît a apei, care acoperind precipitatul cu o peliculă fină îi micșorează solubilitatea.

Modul de lucru.

Soluţia de analizat cu un volum de 25-30 ml şi cu un conţinut de aproximativ 0,1 g clor sub formă de ioni Cl^- se acidulează cu HNO_3 (soluţia trebuie să fie 0,3-0,5 N în HNO_3., deci se adaugă 5 ml HNO_3 d = 1,2 pentru 100 ml soluţie) şi se adaugă din biuretă 40-50 ml soluţie de $AgNO_3$ de titru cunoscut.

Se adaugă în continuare 3 ml nitrobenzen, 1-2 ml alaun feric şi se agită energic pentru coagularea precipitatului. Excesul de $AgNO_3$ se titrează cu o soluţie de tiocianat de titru cunoscut pînă la o coloraţie roz-slab persistentă 5-10 secunde.

Calculul rezultatelor analizei.

$$Cl\ \% = \left(\frac{n_1T_1}{169,888} - \frac{n_2T_2}{76,125}\right) \cdot \frac{35,45}{a} \cdot 100$$

a = cantitatea de substanţă de analizat din soluţia luată pentru o titrare (g).

n_1 = cantitatea de soluţie de $AgNO_3$ adăugată (ml).

n_2 = cantitatea de soluţie de NH_4SCN cu care s-a titrat excesul de $AgNO_3$ (ml).

T_1 = titrul soluţiei de $AgNO_3$ (g/ml).

T_2 = titrul soluţiei de NH_4SCN (g/ml).

Observaţii.

1. Pentru evitarea decolorării indicatorului datorită dizolvării precipitatului de AgCl, se poate face precipitarea cu $AgNO_3$ într-un flacon cotat, după care se aduce cu apă distilată la semn. După depunerea precipitatului se filtrează printr-un filtru uscat. Din filtrat se ia o parte în care se dozează excesul de $AgNO_3$ cu tiocianat în prezenţa de ion Fe^{3+} ca indicator.

Si în acest caz apar erori în plus datorită reținerii prin adsorbție, de către precipitatul de AgCl, a unei cantități însemnate de ioni de Ag^{+} care nu se vor regăsi la titrarea cu tiocianat. Pentru a evita și acest neajuns se poate face desorbția prin spălare cu o soluție de HNO_3 a precipitatului de AgCl.

2. Eroarea metodei variază funcție de varianta adoptată. Pentru cazul titrării fără izolarea precipitatului, aceasta este de aproximativ - 2% (fără adaos de nitrobenzen).

In cazul separării precipitatului fără desorbția ionilor de Ag^{+} eroarea ajunge pînă la +1%.

3. Metoda dă rezultate suficient de exacte numai pentru soluții mai concentrate de Cl^{-} (cel puțin 10^{-2} M). Pentru soluții mai diluate exactitatea metodei scade.

B I B L I O G R A F I E

1. Croitoru V., Petrea D., Patroescu C., Cruceru D. - Note de curs și lucrări practice de analiză cantitativă, II (Volumetrie și Metode de separare), Universitatea București, 1970.

2. Liteanu C. -"Chimie analitică cantitativă - Volumetria", ed., 5-a, Ed.didactică și pedagogică, București 1969.

IV.6. TITRARI IN MEDIU NEAPOS.

(Extras din A.P.Kreşcov, L.N.Bîkova şi N.A.Kazarian, Titrarea în mediu neapos, traducere din limba rusă, E.T. Bucureşti,1969).

6.1. Generalităţi.

Proprietăţile fizico-chimice ale substanţelor solvite (solubilitatea, proprietăţile acido-bazice,redox,de complexare, etc.) sînt funcţii şi de natura şi proprietăţile dizolvantului.

Modificarea însuşirii substanţelor sub influenţa proprietăţilor fizice şi chimice ale dizolvanţilor neapoşi este folosită pe scară largă în practica chimiei analitice. Dizolvanţii neapoşi sînt folosiţi în cazurile cînd trebuie:

1. a) să se mărească solubilitatea substanţei analizate, care nu se dizolvă în apă şi în soluţiile apoase ale acizilor, bazelor, agenţilor de complexare etc., sau

b) cînd trebuie să se micşoreze solubilitatea substanţei uşor solubile în apă,

2. să se influenţeze tăria electroliţilor, care se schimbă în funcţie de natura dizolvantului ales sau a constantei sale dielectrice (ε),

3. să se treacă substanţa din starea de neionizare în cea de ionizare şi invers,

4. să se schimbe raportul dintre tăria acizilor, bazelor şi sărurilor,

5. să se micşoreze raportul dintre constanta de autoprotoliză (K_S) a dizolvantului şi constanta de disociere a acidului sau bazei dizolvate /$pK_A + pK_B = pK_S$, A-acid, B-bază, S-solvent/,

6. să se frîneze sau să se reducă la zero fenomenele de

solvoliză observate în procesul reacţiei, deoarece aceste fenomene exercită o influenţă negativă asupra stării echilibrului dinamic al componenţilor care reacţionează,

7. să se asigure acţiunea de diferenţiere a mediului pentru a fi posibilă determinarea diferenţiată a părţilor componente ale amestecurilor policomponente de analizat,

8. să se realizeze studiul proceselor chimico-analitice pentru valorile date ale constantei dielectrice a mediului, ceea ce are o mare importanţă pentru determinarea caracterului curbelor titrării acido-bazice etc.

Principala superioritate a folosirii dizolvanţilor neapoşi ca medii pentru dizolvarea diferitelor substanţe constă în posibilitatea titrării diferenţiate a amestecurilor de electroliţi, care, în soluţie apoasă, se caracterizează prin valori apropiate ale pK-ului.

Prin metoda titrării acido-bazice în medii neapoase pot fi determinate foarte multe substanţe din cele mai diferite clase de combinaţii anorganice, organice (monomeri, polimeri etc.) şi elemento-organice.

Metoda titrării în soluţii neapoase este folosită pe larg pentru determinarea grupelor funcţionale terminale ale combinaţiilor macromoleculare la stabilirea masei moleculare.

In ultimul timp, reacţiile în solvenţi neapoşi se aplică nu numai în metodele clasice: alcalimetrice şi acidimetrice, redox, de precipitare şi formare de complecşi, ci şi în metodele speciale, ca cele de condensare, de adiţie, de substituţie etc.

La dezvoltarea teoriei chimiei analitice a soluţiilor neapoase un rol important l-au avut lucrările lui: Izmailov, Mişcenco, Skodin, Kreşkov, Kolthoff, Charlot, Palith, Hall,

Gyenes, Kucharsky, Saforik, Huber ş.a.

6.2. Clasificarea dizolvanţilor neapoşi.

Există două clasificări ale dizolvanţilor: după proprietăţile lor donor-acceptoare, adică după natura participării în procesele interacţiunii acido-bazice, şi după criteriul influenţei lor asupra stării relative a electroliţilor, adică după capacitatea acestora de a modifica raportul dintre tăriile electroliţilor.

După caracterul participării la procesul acido-bazic, toţi dizolvanţii se împart în două grupe: aprotici şi protolitici.

Dizolvanţii aprotici sînt combinaţii chimice cu caracter inert, ale căror molecule sînt practic incapabile să cedeze sau să accepte protoni; moleculele dizolvanţilor aprotici nu sînt ionizate. Aceşti dizolvanţi nu intră în interacţiune protolitică cu substanţa dizolvată, iar echilibrul acido-bazic din mediile lor se realizează fără o participare vizibilă a dizolvantului. Dintre aceşti dizolvanţi fac parte multe hidrocarburi (benzen, toluen, hexan ş.a.) şi derivaţii lor halogenaţi (tetraclorură de carbon, cloroform, dicloretan etc.).

Dizolvanţii protolitici sînt combinaţii chimice capabile să cedeze sau să accepte protoni. Dizolvanţii protolitici participă direct la interacţiunea acid-bază. Dintre aceştia fac parte toţi dizolvanţii care nu intră în prima grupă.

Impărţirea dizolvanţilor în aprotici şi protolitici are, în mare măsură, un caracter convenţional.

Dizolvanţii protolitici pot fi împărţiţi la rîndul lor în trei grupe: amfiprotici, protogeni (acizi) şi protofili(bazici). Dizolvanţii amfiprotici sînt combinaţii chimice cu caracter amfoter, care au rol de baze faţă de substanţa care ma-

nifestă proprietăţi acide şi care, totodată, au rol de acizi faţă de substanţele care manifestă proprietăţi bazice. Moleculele dizolvantului amfiprotic sînt capabile atît să cedeze cît să şi accepte protoni. Din aceştia fac parte: alcoolii, cetonele, nitrilii şi alţi cîţiva dizolvanţi organici.

Dizolvanţii protogeni sau acizi sînt combinaţii chimice cu caracter acid, ale căror molecule se deosebesc prin tendinţa lor netă de a ceda protoni. La dizolvanţi acizi capacitatea de a ceda protoni depăşeşte cu mult capacitatea de a-i adiţiona. Moleculele acestui fel de dizolvanţi pot să adiţioneze protonii străini doar de la acizii tari, care se deosebesc printr-un caracter protogen pronunţat. Dintre dizolvanţii protogeni fac parte acizii anhidrici: formic, acetic, propionic, sulfuric, precum şi derivaţii halogenaţi lichizi.

Dizolvanţii protofili sau bazici sînt combinaţii chimice cu caracter bazic, care au o afinitate marcantă faţă de proton.

La dizolvanţii bazici, proprietăţile acceptoare faţă de proton predomină asupra celor donore.

Valoarea cea mai mare a afinităţii protonice o manifestă ionii NH_2^- (419 kcal/ion-g) care întrec în acest sens ionii OH^- (383 kcal/ioni-g). Dintre dizolvanţii protofili fac parte: amoniacul lichid, piridina, hidrazina şi alte amine.

După caracterul influenţei exercitate de dizolvanţi asupra tăriei relative a acizilor, bazelor şi sărurilor şi după capacitatea lor de a modifica raportul dintre tăriile electroliţilor, toţi dizolvanţii se împart în două grupe: de diferenţiere şi de nivelare. Dintre dizolvanţii de nivelare fac parte aceia în mediul cărora tăriile diferiţilor acizi (baze, săruri) se egalează sau, mai exact, dizolvanţii în care se menţine raportul dintre tăria electroliţilor, caracteristic pentru se-

luțiile lor apoase. Dintre dizolvanții de diferențiere fac parte aceia în mediul cărora se manifestă o diferență considerabilă în tăria electroliților (acizilor, bazelor și sărurilor). In acești dizolvanți raporturile dintre tăriile electroliților sînt altele decît în apă. Nu trebuie să se facă confuzie între clasificarea dizolvanților în amfiprotici, acizi și bazici și clasificarea lor în dizolvanți de nivelare și de diferențiere, deoarece aceste clasificări sînt bazate pe însușiri principial diferite.

6.3. Clasificarea cazurilor de îmbunătățire a condițiilor de titrare în dizolvanți neapoși

Cazul I Scăderea raportului K_S/K_A sau K_S/K_B la titrare	Cazul II Scăderea raportului K_{A_2}/K_{A_1} în dizolvanții de diferențiere la titrare	Cazul III Scăderea raportului K_{B_2}/K_{B_1} în dizolvanții de diferențiere la titrare
a) acizi tari, K_S scade; b) acizi foarte slabi în dizolvanți bazici, K_A crește; c) baze foarte slabe în dizolvanți acizi, K_B crește; d) substanțe amfotere, dacă sub influența dizolvantului neapos; $\frac{K_S}{K_A} \ll \frac{K_S}{K_B}$ sau $\frac{K_S}{K_B} \ll \frac{K_S}{K_A}$	a) amestec de acizi minerali cu cei organici tari; b) amestec de acizi organici diferiți; c) amestec de acizi minerali tari; d) acizi bibazici după treptele de disociere; e) săruri ale acizilor organici tari după dizlocuirea cu acid; f) amestec de săruri.	a) amestec de baze minerale cu cele organice tari; b) amestec de baze organice diferite; c) amestec de baze minerale tari; d) bazele biacide după treptele de disociere; e) sărurile bazelor organice tari după dizlocuirea cu o bază

6.4. Factorii care influențează alegerea metodei de titrare acido-bazică după experiența catedrei de chimie analitică a Institutului de Tehnologie "D.I.Mendeleev" din Moscova se împart în trei grupe:

1. Factori legați de alegerea dizolvantului, adică a mediului de efectuare a titrării acido-bazice.

Pentru titrarea unor combinații trebuie aleși dizolvanți în mediul cărora raportul $\frac{K_S}{K_A}$ sau $\frac{K_S}{K_B}$ este cel mai mic, iar pentru titrarea amestecurilor de electroliți trebuie să se aleagă dizolvanți cu proprietăți de diferențiere marcante, în care rapoartele $\frac{K_{A_2}}{K_{A_1}}$ sau $\frac{K_{B_2}}{K_{B_1}}$ ating cele mai mici valori.

2. Factori legați de alegerea soluției titrate a reactivului

Din grupa a doua fac parte factorii legați de alegerea soluției titrate a reactivului. După cum se știe, pentru obținerea unor puncte finale nete ale titrării, drept soluții titrate se utilizează soluțiile acizilor și bazelor tari. Această regulă este valabilă doar pentru titrarea vizuală și potențiometrică, deoarece în cazul dat, un exces de soluție titrată provoacă o variație bruscă a concentrației ionilor de H^+ în soluție, ceea ce duce la un salt destul de mare. In unele cazuri, la titrarea conductometrică și de înaltă frecvență a acizilor slabi, pot fi folosite ca soluții titrate, soluțiile bazelor slabe. Alegerea soluției titrate este determinată într-o măsură mare și de influența dizolvantului asupra proprietăților produșilor de reacție.

3. Factori legați de alegerea metodei de determinare a punctului de echivalență. Această etapă este funcție de proprietățile fizico-chimice ale sistemului de determinat și prin-

cipala caracteristică a metodei.

5.5. Scara relativă a acidității dizolvanților neapoși.

Fiecare dizolvant se caracterizează printr-o mărime determinată a constantei de autoprotoliză (K_S) care determină scara acidității dizolvantului (pK_S). Cu cît scara acidității este mai largă cu atît mai însemnate sînt salturile observate la titrarea în mediul unui astfel de dizolvant și cu atît mai mare posibilitatea titrării diferențiate a amestecurilor de electroliți.

Scara relativă a acidității unui dizolvant dat se exprimă prin numărul de milivolți rezultați prin scăderea potențialului de semineutralizare a hidroxidului de tetraetil-amoniu din potențialul de semineutralizare a acidului percloric, ca electroliți care ocupă pozițiile extreme pe scara acidității.

$$E_S = E_{1/2HAn} - E_{1/2B}$$

unde:

E_S = scara relativă a acidității dizolvantului, în mV

$E_{1/2HAn}$ = potențialul de semineutralizare a $HClO_4$, în mV

$E_{1/2B}$ = potențialul de semineutralizare a $(C_2H_5)_4NOH$, în mV.

Valorile potențialelor de semineutralizare a acizilor și bazelor depind de mulți factori și, de aceea, determinarea scării relative a acidității fiecărui dizolvant s-a efectuat cu același sistem de soluții titrate: acid percloric-hidroxid de tetraetil-amoniu și cu același sistem de electrozi: sticlă-calomel saturat.

Un caz ideal ar fi acela în care soluțiile acidului percloric și a hidroxidului de tetraetil-amoniu s-ar prepara în mediul dizolvantului studiat. Totuși, deși această condiție

este realizabilă, aproape pentru toate cazurile, în ceea ce privește acidul percloric și soluția de hidroxid de tetraetil-amoniu, din anumite cauze tehnice sau datorită insolubilității hidroxidului de tetra-alchil-amoniu în unii dizolvanți, s-a preparat în mediul dizolvantului mixt: benzen-alcool metilic, care își găsește o largă aplicare la determinările titrimetrice în chimia analitică a soluțiilor neapoase.

Pentru determinarea potențialelor de semineutralizare a acidului percloric sau a hidroxidului de tetraetil-amoniu se prepară o soluție 0,1 M de $HClO_4$ în dizolvantul studiat și o soluție 0,1 M de $(C_2H_5)_4NOH$ în amestecul benzen-alcool metilic (5:1). Pentru titrare, se iau 25 ml de soluție 0,1 M de acid sau bază, care se adaugă la 25 ml dizolvant studiat. Astfel, limita de aciditate a scării relative a acidității dizolvantului se determină ca potențialul de semineutralizare a unei soluții aproximativ 0,01 M de acid percloric în dizolvantul studiat la titrarea cu o soluție 0,1 M de hidroxid de tetraetil-amoniu. In momentul semineutralizării acidului percloric, dizolvantul studiat conține mai puțin de 5% vol. din amestecul benzen-metanol. Limita de bazicitate a scării relative a acidității dizolvantului se determină ca potențialul de semineutralizare a unei soluții aproximativ 0,01 M de hidroxid de tetraetil-amoniu în dizolvantul studiat care conține mai puțin de 10% amestec benzen-metanol.

Conținutul de umiditate din dizolvanți variază în limite 0,2 pînă la 1%.

Valorile potențialelor de semineutralizare măsurate la intervale de timp diferențiate, variază în limitele ± 10 mV; această valoare poate fi considerată ca exprimînd precizia cu care au fost măsurate scările relative de aciditate a dizol-

vanţilor studiaţi.

Valorile scării relative a acidităţii alcoolilor, glicolilor, cetonelor, acetonitrilului, nitroderivaţilor, dimetilformamidei, piridinei şi a dizolvanţilor micşti sînt date în tabelul 3.

Tabela 3

Dizolvantul	Constanta dielectrică	pK_S	E_S , mV
Apă	80,0	14,00	510
Etilen glicol	37,7	15,60	620
Dietilen glicol	-	-	620
Alcool metilic	32,6	16,70	660
Alcool etilic	24,3	18,95	740
Alcool propilic	20,1	19,33	760
Alcool izopropilic	18,3	20,84	920
Alcool butilic	17,1	-	830
Alcool izobutilic	17,7	-	860
Alcool sec-butilic	15,8	-	910
Alcool terţ-butilic	10,9	-	1110
Alcool amilic	13,9	-	800
Alcool izoamilic	14,7	-	800
Alcool terţ-amilic	5,8	-	1000
Alcool hexilic	13,3	-	760
Alcool octilic	10,3	-	770
Nitrobenzen	34,8	-	1070
Nitro-metan	35,9	-	1140
Acetonitril	37,5	26,5	1340
Acetonă	20,7	-	1350
Metil-etil-cetonă	18,5	-	1350

(continuare tab.3)

Dizolvantul	Constanta dielectrică	pK_S	E_S, mV
Metil-butil-cetonă	-	-	1290
Ciclohexanonă	18,3	-	1300
Acetofenonă	17,4	-	1260
Metil-benzil-cetonă	-	-	1040
Dimetilformamidă	27,0	18,00	1150
Piridină	12,3	-	710
Clorbenzen-alcool metilic (4:1)	$11,0^x$	-	820
Benzen-alcool metilic (4:1)	$8,4^x$	-	840
Clorbenzen-acetonitril (4:1)	12,0	-	1100
Benzen-acetonitril (4:1)	$9,3^x$	-	1120
Clorbenzen-acetonă (4:1)	$8,6^x$	-	1040
Benzen-acetonă (4:1)	$6,0^x$	-	1080

x = calculat după aditivitate.

Pentru titrarea diferențiată a amestecurilor de electroliți, ca medii trebuie utilizați dizolvanți ca: cetone, acetonitrili, nitro-metan, nitro-benzen, dimetil-formamidă și amestecuri de benzen sau cloroform cu cetone sau aceto-nitril. In mediul acestor dizolvanți se obțin cele mai nete salturi de titrare și se titrează diferențiat amestecurile multicomponente ale acizilor sau bazelor.

Adăugarea de hidrocarburi la alcooli contribuie la mărirea acțiunii lor de diferențiere.

6.6. Aparatura și metodele de titrare în soluții neapoase.

Titrarea în soluții neapoase se realizează de obicei prin semimicrometode. In literatura de specialitate sînt descrise de

asemenea cazurile de utilizare ale micro- şi ultramicro-metodelor. Pentru titrare se foloseşte o instalaţie cu semimicrobiurete automate (fig.22) prevăzută cu un balon cu capacitatea de 1000 ml, în care se păstrează soluţiile titrate ale reactivilor, şi cu o biuretă cu capacitatea de 10 ml cu diviziuni de 0,02 ml.

Inainte de utilizare, biureta se spală cu un amestec cromic, apoi se clăteşte de mai multe ori cu apă de la robinet,cu apă distilată şi apoi cu un dizolvant organic uşor volatil (de exemplu eter dietilic, alcool etilic etc.). Resturile de dizolvant se înlătură din biuretă prin suflare cu ajutorul unei pere de cauciuc; para sè leagă printr-un filtru de sticlă de un tub cu robinet, prin care de obicei se introduce aer în balonul biuretei.

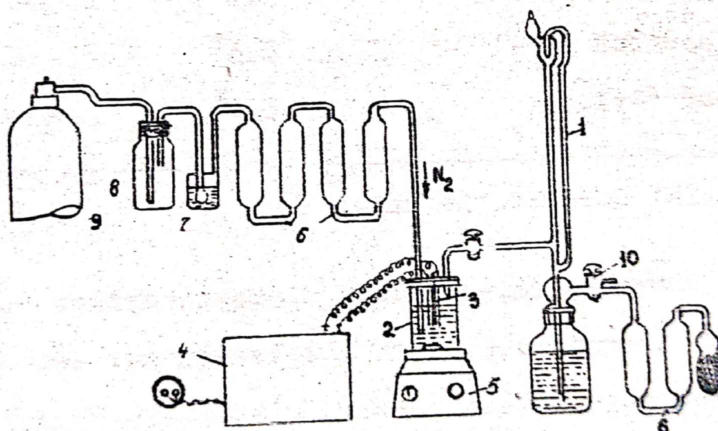


Fig.22. Schema instalaţiei pentru titrarea potenţiometrică: 1 - semimicrobiuretă automată; 2 - pahar pentru titrare; 3 - electrozi; 4 - potenţiometru LP-5 sau LP-58; 5 - agitator magnetic; 6 - coloane de uscare; 7 - vas barbotor; 8 - flacon intermediar; 9 - balon cu azot; 10 - robinet

Orificiul superior al biuretei, spălat şi uscat , se închide cu un tub umplut cu calce sodată şi clorură de calciu

topită; în timpul funcționării, aerul pompat în biuretă trebuie să treacă printr-un sistem de coloane de uscare, umplute cu calce sodată și cu clorură de calciu topită. Robinetul biuretei se unge cu o unsoare hidrofobă (organică sau silicoorganică) care nu se dizolvă în dizolvanții folosiți pentru prepararea soluțiilor titrate.

La titrarea acido-bazică în soluțiile neapoase, se utilizează următoarele metode: vizuală, potențiometrică, conductometrică și de înaltă frecvență, spectrofotometrică și alte metode de determinare a punctului de echivalență.

Titrarea vizuală.

Intr-o biuretă se pompează cu ajutorul unei pere de cauciuc 10 ml soluție de titrare, se elimină presiunea de exces și se stabilește nivelul soluției la diviziunea zero. Intr-un vas uscat (după spălare cu apă, vasul se clătește cu alcool sau cu un alt dizolvant neapos), se toarnă 25-40 ml dizolvant (în funcție de mărimea probei și se adaugă 2-3 picături de soluție de indicator; se neutralizează impuritățile acide sau bazice din dizolvant (după cum se titrează acizii sau bazele) cu indicatorul folosit, pînă la obținerea culorii care corespunde sfîrșitului titrării substanței analizate. Apoi, se introduce proba de analizat și se titrează pînă la virarea indicatorului, scăzînd din volumul total al soluției titrate volumul consumat la neutralizarea impurităților din dizolvant. Dacă substanța de analizat se ia sub formă de soluție, trebuie făcută o titrare martor a părții alicote respective din dizolvant, iar în calcule să se țină seama de consumul de soluție titrată folosit pentru proba martor.

Calculele se fac pe cale obișnuită.

Titrarea potențiometrică.

Metoda se bazează pe măsurarea potențialului electrodului cufundat în soluția de analizat.

Intr-un pahar uscat se toarnă 25-40 ml dizolvant și se neutralizează impuritățile din dizolvant,folosind un indicator corespunzător (sau se efectuează o probă martor), apoi proba de analizat sau partea alicotă corespunzătoare a soluției se introduce în pahar și se cufundă electrozii; în prealabil electrozii se spală cu apă distilată, se clătesc apoi cu alcool și se usucă cu hîrtie de filtru. Soluția titrată din biuretă se adaugă în porțiuni de cîte 0,1 ml iar în apropierea punctului de echivalență, de cîte 0,02-0,05 ml. Omogenizarea se realizează cu ajutorul unui agitator magnetic; după adăugarea fiecărei porțiuni de soluție titrată se lasă să se stabilească potențialul și se notează indicațiile potențiometrului. Titrarea se continuă pînă la stabilirea unui potențial constant.

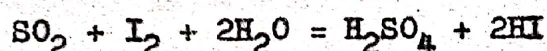
La titrarea acido-bazică în soluții neapoase, în majoritatea cazurilor se folosește ca electrod etalon (indicator) electrodul de sticlă, iar ca electrod de referință electrodul saturat de calomel. La titrarea acizilor și a bazelor foarte slabe, cînd adausurile minime de apă în dizolvant fac ca salturile titrării să nu fie nete, soluția apoasă saturată de clorură de potasiu din electrodul de calomel se înlocuiește cu o soluție metanolică saturată de clorură de potasiu sau cu o soluție de clorură de potasiu în dizolvantul în care se efectuează titrarea.

Titrarea acido-bazică în soluțiile neapoase se efectuează de asemenea și cu alte sisteme de electrozi, de exemplu ca electrozi etalon (indicatori) se folosesc: electrodul de chinhidronă,de hidrogen,de stibiu, de grafit, de platină, de oxi-

gen, precum și electrozi de alte metale prețioase, iar ca electrozi de referință, cel de clorură de argint ş.a. Indicațiile potențiometrului se notează, de obicei, fiind mai comod, după scara exprimată în milivolți, dar se folosește și scara de pH. După datele titrării se întocmește un grafic în coordonatele: E(mV) - volumul soluției titrate (ml) sau pH - volumul soluției titrate și se determină punctul de echivalență ca un punct de inflexiune. La titrarea amestecurilor de electroliți sau a acizilor polibazici și a bazelor poliacide, pe curba titrării se determină mai multe puncte de echivalență.

6.7. Determinarea apei în dizolvanți.

Pentru determinarea conținutului de apă din dizolvanții organici se folosește foarte des metoda Fischer, bazată pe reducerea iodului de către bioxidul de sulf în prezență de apă:

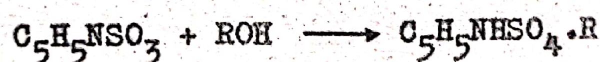


$$SO_2 + I_2 + 2H_2O = H_2SO_4 + 2HI$$

Această reacție poate fi folosită pentru determinarea cantitativă a apei, numai în prezență de piridină și alcool:



$$H_2O + I_2 + SO_2 + 3C_5H_5N \longrightarrow 2C_5H_5N.HI + C_5H_5NSO_3$$



$$C_5H_5NSO_3 + ROH \longrightarrow C_5H_5NHSO_4.R$$

Aparatura și reactivii.

Aparatul pentru titrare constă dintr-un vas pentru reactiv și o biuretă automată de 10 ml legată de vas printr-un tub de sticlă. Pentru ca reactivul să nu vină în contact cu umiditatea din aer, aparatul este prevăzut cu tuburi umplute cu clorură de calciu.

Vasul de titrare de 20-50 ml se astupă cu un dop prevăzut cu două orificii. Intr-unul se introduce un tub cu clorură de calciu iar în celălalt, vîrful biuretei.

După terminarea titrării, orificiul dopului se astupă cu o baghetă de sticlă.

Reactivi.

Alcoolul metilic care conține apă cel mult 3 g/l.Piridină care conține apă cel mult 2,5 g/l;iod cristalizat;bioxid de sulf.

Soluția iod-piridinică se prepară astfel: într-un vas de sticlă de culoare brună, bine uscat, cu capacitatea de 1000 ml, se introduc 250 ml alcool metilic deshidratat, 200 ml piridină deshidratată și se agită puternic. Apoi se adaugă cu precauție 76 g iod cristalizat și se agită din nou pînă la dizolvarea totală a iodului. Se adaugă alcool metilic pînă la 800-850 ml și se închide etanș vasul cu un dop de cauciuc prevăzut cu două tuburi; unul ajunge pînă la fundul vasului iar celălalt mai scurt, servește pentru eliminarea gazului. Vasul se cîntărește la balanța tehnică și se leagă la aparat pentru saturarea soluției preparate cu bioxid de sulf. Pentru saturare se folosește bioxid de sulf comprimat dintr-o bombă sau se obține bioxid de sulf prin descompunerea sulfitului de sodiu cu acid sulfuric concentrat. In ambele cazuri, gazul se usucă în prealabil trecîndu-l prin două vase de absorbție cu acid sulfuric concentrat, iar apoi prin vasul cu soluție iod-piridinică răcit cu gheață. Vasul se cîntărește periodic și se continuă saturarea pînă cînd creșterea în greutate ajunge la 60 g. Atunci se adaugă alcool metilic pînă la 1000 ml și se păstrează într-un vas de sticlă de culoare brună, închis ermetic.

Pentru determinarea cantitativă a apei se poate folosi în locul reactivului iod-piridinic, o soluție iod-acetat de sodiu, formată din iod, bioxid de sulf, acetat de sodiu și metanol.

Folosirea acestui reactiv se bazează tot pe reacția de

mai înainte. In acest caz, acizii sulfuric şi iodhidric sînt legaţi de acetatul de sodiu. Reactivul este mai puţin otrăvitor decît cel iod-piridinic şi nu are mirosul neplăcut al piridinei.

Soluţia de iod în acetat de sodiu.

Intr-un vas de sticlă de culoare brună se introduc 700 ml alcool metilic, 63 g iod mojarat, 25 g iodură de sodiu anhidră şi 85 g acetat de sodiu anhidru; se astupă vasul cu dop rodat şi se agită amestecul pînă la totala dizolvare a iodului şi a sărurilor.

Apoi, se saturează soluţia cu bioxid de sulf, după metoda descrisă mai înainte, pînă cînd creşterea în greutate ajunge la 23 grame. După aceea, se adaugă alcool metilic pînă la 1000 ml, se agită şi se păstrează într-un vas închis, din sticlă de culoare brună.

Stabilirea titrului soluţiei iod-piridinice.

Intr-un vas uscat de cca. 20 ml, cu greutate cunoscută, se cîntăreşte cu precizie 0,03-0,05 g apă (titrul soluţiei este de obicei de 0,002-0,003 g/ml) şi se titrează cu soluţia iod-piridinică pînă la viraj de la galben la roşu-brun.

Titrul soluţiei iod-piridinice se calculează după formula:

$$T = \frac{a}{V}$$

în care:

T = titrul soluţiei sau cantitatea de apă corespunzătoare la 1 ml soluţie iod-piridinică,

a = cantitatea de apă luată la titrare (g),

V = volumul soluţiei iod-piridinice consumată pentru titrarea probei luate (ml).

Titrul soluţiei iod-piridinice trebuie verificat zilnic sau, în orice caz, o dată la două zile. La stabilirea titrului,

ca şi la efectuarea analizelor, vasele folosite trebuie bine uscate, iar apoi păstrate în exicator.

Mersul analizei.

Intr-un vas cîntărit în prealabil, cu capacitatea de cca. 20 ml, uscat şi răcit în exicator, se introduc prin orificiul din dop 5 ml din probă şi se astupă imediat orificiul.

Vasul se cîntăreşte; prin orificiul din dop se introduce vîrful biuretei şi se titrează cu soluţia iod-piridinică, adăugată în porţiuni mici. După adăugarea fiecărei porţiuni se astupă orificiul dopului, se agită bine şi se aşteaptă 1-2 minute pînă cînd soluţia de deasupra precipitatului devine limpede. Sfîrşitul titrării are loc la virajul culorii soluţiei din galben în roşu-brun.

Calculul.

Conţinutul de umiditate din dizolvant se calculează după formula:

$$H_2O\ \% = \frac{V_1 T}{a_1} \cdot 100$$

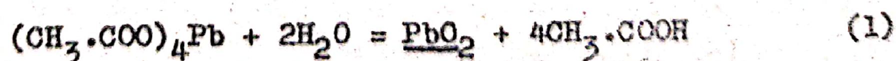
în care:

V_1 = volumul soluţiei iod-piridinice consumat la titrare (ml),

T = titrul soluţiei iod-piridinice în apă (g/ml),

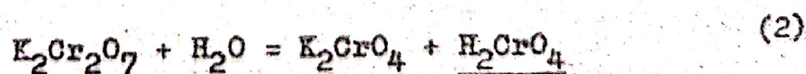
a_1 = greutatea probei (g).

In literatura de specialitate sînt date metode simple şi rapide de determinarea apei în solvenţi organici, în special prin metode colorimetrice. Aşa de exemplu, în urma reacţiei:



$$(CH_3 \cdot COO)_4Pb + 2H_2O = \underline{PbO_2} + 4CH_3 \cdot COOH \qquad (1)$$

absorbanţa PbO_2 se determină la 396-402 mμ (5 μg/2 ml) /C.D. Thompson, F.D.Bogor, R.T.Foley, Analyt.Chem., 42, 1474 (1970)/.



$$K_2Cr_2O_7 + H_2O = K_2CrO_4 + \underline{H_2CrO_4} \qquad (2)$$

Acidul cromic, solubil în solvenți organici, se determină colorimetric /C.L.Luke, Anal.Chem.Acta, 54, 415 (1971)/.

- Apa în solvenți organici se poate determina și în I.R.

6.8. Determinarea fenolilor.

O probă din substanța inițială, conținînd circa 0,3-0,5 mval substanță de determinat sau cota parte corespunzătoare din soluție, se introduce în paharul de titrare, în care se toarnă circa 25 ml metil-etil-cetonă uscată, neutralizată în prealabil, și se titrează vizual sau potențiometric cu soluție de hidroxid de tetraetil- sau tetrabutil-amoniu. In cazul titrării vizuale este folosit indicatorul azoviolet, punctul final al titrării corespunzînd virajului indicatorului de la orange la albastru. Titrarea este efectuată într-un curent de azot uscat. Eroarea relativă a determinării este de ± 2-3%. Metoda permite să se efectueze determinarea fenolilor al căror pK(H_2O) este $\leq$ 10.

6.9. Determinarea grupelor funcționale terminale ale combinațiilor macromoleculare

Cea mai rapidă și comodă metodă de determinare a masei moleculare este cea bazată pe determinarea grupelor funcționale terminale. Metoda este aplicabilă, în general, pentru polimerii liniari, sintetizați din monomeri bifuncționali. Dacă fiecare moleculă are cîte o singură grupă funcțională terminală,atunci numărul grupelor funcționale este egal cu numărul de molecule.

6.10. Determinarea grupelor aminice din poliamide în mediu de fenol-alcool metilic.

O probă purificată de aproximativ 2 g polimer se cîntărește și se introduce într-un pahar pentru dizolvare; se adaugă apoi aproximativ 50 ml amestec fenol-alcool metilic, se fixează

Acidul cromic, solubil în solvenți organici, se determină colorimetric /C.L.Luke, Anal.Chem.Acta, 54, 415 (1971)/.

- Apa în solvenți organici se poate determina și în I.R.

6.8. Determinarea fenolilor.

O probă din substanța inițială, conținînd circa 0,3-0,5 mval substanță de determinat sau cota parte corespunzătoare din soluție, se introduce în paharul de titrare, în care se toarnă circa 25 ml metil-etil-cetonă uscată, neutralizată în prealabil, și se titrează vizual sau potențiometric cu soluție de hidroxid de tetraetil- sau tetrabutil-amoniu. In cazul titrării vizuale este folosit indicatorul azoviolet, punctul final al titrării corespunzînd virajului indicatorului de la orange la albastru. Titrarea este efectuată într-un curent de azot uscat. Eroarea relativă a determinării este de $\pm$ 2-3%. Metoda permite să se efectueze determinarea fenolilor al căror pK(H_2O) este $\leq$ 10.

6.9. Determinarea grupelor functionale terminale ale combinatiilor macromoleculare

Cea mai rapidă și comodă metodă de determinare a masei moleculare este cea bazată pe determinarea grupelor funcționale terminale. Metoda este aplicabilă, în general, pentru polimerii liniari, sintetizați din monomeri bifuncționali. Dacă fiecare moleculă are cîte o singură grupă funcțională terminală, atunci numărul grupelor funcționale este egal cu numărul de molecule.

6.10. Determinarea grupelor aminice din poliamide în mediu de fenol-alcool metilic.

O probă purificată de aproximativ 2 g polimer se cîntărește și se introduce într-un pahar pentru dizolvare; se adaugă apoi aproximativ 50 ml amestec fenol-alcool metilic, se fixează

la pahar un refrigerent ascendent și se încălzește paharul pe un reșou electric fixat la o temperatură încît dizolvantul să fiarbă lent. După dizolvarea polimerului, paharul se ia de pe reșou și, sub agitare continuă, se adaugă 5 ml de apă distilată și se lasă soluția să se răcească.

Titrarea se efectuează conductometric. Cuva pentru măsurarea conductivității electrice și aparatul pentru măsurarea rezistenței se aleg astfel încît să se poată măsura valori de ordinul a 10.000 Ω . Apoi se adaugă, în porțiuni de 0,3 ml, o soluție 0,05 N de HCl. Pe grafic calculele se efectuează obișnuit.

Soluția poate fi titrată de asemenea în prezență de indicator. In acest caz, în locul apei, se adaugă 0,2 ml soluție albastru de timol și se titrează cu o soluție 0,02 N de HCl pînă la virajul roz.

6.11. DETERMINAREA ACIDULUI MALEIC.

In procesul de obținere a rășinilor poliesterice se utilizează deseori drept componentă acidă, acidul maleic și ftalic (anhidridele acestor acizi).

Determinările concentrației acidului maleic se pot face în soluții apoase sau în solvenți organici în cazul cînd în procesul tehnologic se folosește anhidrida ftalică, care nu este solubilă în apă.

a) Determinarea alcalimetrică a acidului maleic.

Pentru titrarea alcalimetrică a acidului maleic trebuie ținut seama că acesta este un acid bibazic nesaturat (HOOC-CH=CH-COOH) cu $K_1 = 10^{-2}$ și $K_2 = 5.5.10^{-7}$.

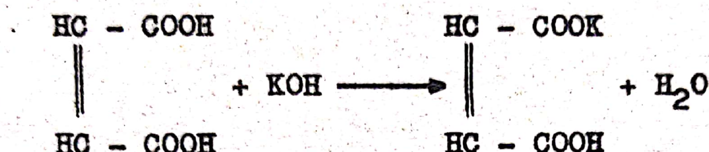
Aceasta înseamnă că în soluție acidul disociază un ion de hidrogen.

Raportul constantelor de disociere fiind:

$$\frac{K_1}{K_2} = \frac{10^{-2}}{5.5.10^{-7}} = 0,18.10^5 > 10^4$$

se poate titra deci destul de precis atît prima cît şi a doua grupare COOH.

Reacţia care are loc pînă la primul punct de echivalenţă este:



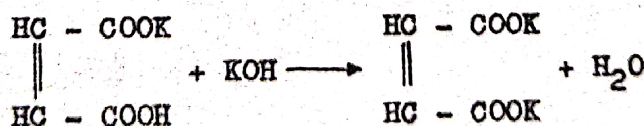
Pentru primul punct de echivalenţă concentraţia ionilor de hidrogen şi respectiv pH-ul se calculează cu relaţia cunoscută de la acizii polivalenţi:

$$[H^+] = \sqrt{K_1K_2} = \sqrt{10^{-2}.5,5.10^{-7}} = \sqrt{5,5.10^{-9}} = 7,4.10^{-5}$$

$$pH = 4,2$$

Pentru sesizarea acestui punct de echivalenţă se poate folosi ca indicator metiloranjul, pînă la schimbarea culorii soluţiei în galben, sau verde de brom crezol (intervalul de viraj 3,8-5,4 culoare de aciditate galben, de bazicitate albastru) pînă la culoarea verde.

Dacă soluţia se titrează mai departe cu hidroxid alcalin se neutralizează cea de a doua grupă carboxilică.



Se obţine cel de al 2-lea punct de echivalenţă pentru care concentraţia ionilor de H^+ respectiv pH-ul se calculează cu relaţia folosită pentru titrarea acizilor slabi monovalenţi cu baze tari:

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_2}{c}} = \sqrt{\frac{10^{-14}.5,5.10^{-7}}{5.10^{-2}}} = \sqrt{1,1.10^{-19}} =$$

$$= 3,31.10^{-10}, \quad pH = 9,48$$

Pentru a pune în evidență acest punct de echivalență se poate folosi ca indicator fenolftaleina (interval de viraj 8,2-10) sau timolftaleina (interval de viraj 9,3-10, incoloră în mediul acid, albastră în mediul bazic).

Modul de lucru.

Se măsoară un volum din soluția ce conține acidul maleic (nu mai mult de 0,6 mval) se adaugă indicator (fenolftaleină sau timolftaleină) și se titrează cu KOH ambele grupe acide.

Calculul rezultatelor.

$$\% \text{ acid maleic} = \frac{58.n.T.V.}{56,104\ n_1.A} 100$$

în care:

n = ml soluție KOH folosiți pentru titrare;

n_1 = ml soluție acid maleic luați pentru o determinare;

T = titrul soluției de KOH g/ml;

V = volumul flaconului în care s-a preparat soluția ce conține acid maleic (ml);

A = cantitatea de substanță dizolvată în volumul V (g).

b) Determinarea volumetrică a acidului maleic în solvenți organici.

Deoarece în procesele industriale de obținere a rășinilor poliesterice se folosește amestecul de anhidridă ftalică și maleică care nu sînt solubile în apă, se pune problema determinării acestora în solvenți organici. Determinarea se poate efectua volumetric cu o soluție metanolică de KOH folosind ca indicator albastrul de timol (virajul culorii de la roșu la verde) cînd se titrează ambele grupe acide.

c) Determinarea acidului maleic prin titrare potențiometrică în solvenți organici.

In cazul cînd se folosește metoda potențiometrică de titrare, proba de analizat care conține acidul maleic, (nu mai mult de 0,6 mval) pentru o determinare) solvit în metil-etil-cetonă se titrează cu KOH soluție metanolică.

Inainte de titrare solvenții se neutralizează în prezență de albastru de timol.

Adăugarea soluției de KOH se face îm porțiuni mici (0,2 ml) iar în jurul punctului de echivalență cîte 0,05 ml.

Folosind metoda de titrare potențiometrică se pun în evidență cele două grupe acide.

Pentru ca saltul titrării corespunzătoare celei de a doua grupe carboxilice a acidului maleic să se obțină mai net, înaintea celui de al 2-lea punct de echivalență se adaugă apă în proporție de 1:4.

Se utilizează sistemul de electrozi calomel-chinhidronă.

Titrul soluției de KOH se stabilește cu acid benzoic în prezență de albastru de timol.

Modul de lucru.

Se măsoară un volum de soluție care conține acidul maleic (nu mai mult de 0,6 mval) se introduc electrozii și se măsoară potențialul soluției.

Se adaugă apoi soluția de KOH în porțiuni mici (cîte 0,2 ml). Se agită 1/2 minut și se măsoară potențialul(diviziuni) după fiecare adăugare de reactiv.

Inaintea celui de al 2-lea punct de echivalență se adaugă apă în proporție de 1:4.

Cu rezultatele obținute se întocmește graficul ml/diviziuni sau g/diviziuni.

Observații.

Deoarece în procesul tehnologic de preparare a rășinilor poliesterice se folosește amestecul de anhidridă ftalică și maleică, apare necesitatea determinării acestor componente în amestec. Prin metoda de titrare potențiometrică se pun în evidență atît anhidrida maleică (acidul) cît și cea ftalică (acidul ftalic) din amestec.

De asemeni punerea în evidență a celor două grupe-COOH ale acizilor maleic și respectiv ftalic se face mai exact prin titrare potențiometrică.

BIBLIOGRAFIE

- Kreşkov A.P., Bikova L.N., Kazarian N.A., - Titrarea în mediu neapos, trad.limba rusă, E.T. Bucureşti, 1969.

- Kreşkov A.P., Talanta, 17, 1029 (1970).

- Kucharsky J., Šafařik L., Titration in Nonaqueous Solvents. Amsterdam-Londra-New York, 1964.

- Gyenes I., Titration in non-aqueous media, Akadémiai Kiadó, Budapest, 1967.

- A.P.Kreşkov, Starea actuală a teoriei şi practicii chimiei analitice a soluţiilor neapoase, St. Cerc.Chim. 19 (7), 737 (1971),Bucureşti.

CAPITOLUL V

GRAVIMETRIA

V.1. Definiţie.

Analiza gravimetrică sau gravimetria se bazează, în general, pe separarea unuia dintre componenţii substanţei de analizat sub forma unui precipitat de compoziţie cunoscută şi bine definită, care se cîntăreşte ca atare sau după o prealabilă transformare într-un produs mai stabil. Din masa precipitatului sau compusului respectiv obţinut, se deduce, prin calcul stoichiometric, cantitatea de component. Alteori prin acţiunea unui reactiv asupra substanţei de analizat se degajă un gaz (de exemplu CO_2), care se absoarbe într-un vas de absorbţie cîntărit. După absorbţia gazului, vasul de absorbţie se recîntăreşte. Tot astfel, prin cîntărirea substanţei de analizat înainte şi după încălzirea ei la o temperatură convenabilă, cînd are loc degajarea unui gaz sau a unei substanţe volatile, se trag concluzii asupra compoziţiei substanţei de analizat.

Un capitol separat al gravimetriei îl constituie electroanaliza care se bazează pe depunerea elementului de dozat, folosind curentul electric, pe un electrod cîntărit înainte şi după electroliză.

Din cele expuse mai sus se poate observa că metodele gravimetrice sînt de lungă durată, mai ales cînd se analizează un compus mai complex şi separarea componentului de dozat se face prin precipitare. Totuşi, datorită preciziei lor, metodele gravimetrice sînt preferate atunci cînd ele servesc pentru verificarea altor metode sau cînd, în scop ştiinţific, precizia determinării este mai importantă decît durata ei.

Pentru dozări în serie, la care operativitatea este mai importantă decît precizia rezultatelor, metodele gravimetrice,

cu unele excepţii, nu se folosesc decît rar.

1.2. Ustensile şi aparatura necesară pentru analiza gravimetrică.

Pentru analiza gravimetrică a unei substanţe se folosesc vase, ustensile de laborator şi aparate confecţionate din dife-rite materiale ca de exemplu: sticlă, porţelan, cuarţ, platină, nichel, oţel, argint etc. Pe lîngă modul de utilizare a acestor ustensile, este necesar să se cunoscă şi proprietăţile materia-lelor din care sînt confecţionate, pentru a se evita, fie dis-trugerea lor, fie introducerea de erori datorate compertării lor, fie introducerea de erori datorate comportării acestor ma-teriale faţă de reactivii întrebuinţaţi. Ustensilele vor fi enumerate în ordinea utilizării lor la efectuarea unei analize gravimetrice.

1. Fiolele de cîntărire (fig.23), sînt vase cilindrice cu dop (capac) şlefuit, de diferite forme şi capacităţi, şi se fo-losesc pentru cîntărirea substanţelor care nu sînt stabile în aer sau sînt higroscopice.

Fiolele de cîntărire de formă joasă (raportul între dia-metrul şi înălţime mai mare decît 1) se folosesc şi pentru determinarea gravimetri-că a umidităţii substanţelor.

2. Sticlele de ceas se folosesc pentru cîntărirea substanţelor stabile în aer şi nehigroscopice. Se utilizează în acest scop sticle de ceas cu diametrul de 3-6 cm. Sticlele de ceas, cu diametrul corespunzător, se mai folosesc pentru acoperirea paharelor.



Fig.23

3. Borcănaşe cu dop şlefuit de capacităţi diferite (25–100 ml) se folosesc pentru păstrarea substanţelor de analizat sau a reactivilor solizi. Pentru ca substanţele să-şi păstreze compoziţia, în special cele nestabile sau higroscopice, borcănaşele trebuie ţinute acoperite, pe cît posibil, tot timpul. Se scoate dopul borcănaşului numai atît timp cît este necesar să se ia din el cantitatea dorită de substanţă, după care imediat se acoperă la loc. Pentru păstrarea substanţelor nestabile sub acţiunea luminii, se folosesc borcănaşe de sticlă de culoare închisă, de obicei brună.

4. Linguriţe de sticlă, porţelan, mase plastice sau metal (nichelate) se folosesc pentru manipularea substanţelor şi reactivilor solizi.

5. Pahare cilindrice cu cioc, cu capacitatea de 250, 400 sau 600 ml se folosesc pentru prepararea soluţiei din substanţa de analizat, precipitare, spălarea precipitatelor etc.

In analiza gravimetrică este mai indicat să se folosescă pahare de formă joasă, care, la aceeaşi capacitate, au o suprafaţă totală interioară mai mică faţă de paharele cu formă înaltă.

6. Flacoanele cotate (vezi p. 66)

7. Pipetele cu capacităţi de 1, 2, 5, 10, 25, 50 ml servesc la măsurarea precisă a volumelor de soluţii (vezi p. 67).

8. Biuretele cu capacitate de 1, 3, 5, 10, 25, 50 şi 100 ml servesc pentru măsurarea precisă a volumelor de soluţie (vezi p. 60).

9. Baghete (vergele de sticlă cu diametrul de 3–5 mm) cu lungime de 15–20 cm, rotunjite la capete prin topire în flacără, se folosesc pentru agitarea soluţiilor. Pe bagheta ţinută vertical, cu un capăt puţin deasupra unei soluţii, se toarnă reactivii în pahare, atunci cînd nu se poate folosi o altă tehnică. Tot pe

baghetă se toarnă soluţiile în timpul filtrării. Pentru a se evita pierderile de soluţie sau precipitat, se recomandă ca bagheta să rămînă în pahar tot timpul analizei.

10. Pisetele (stropitoare, fig.24) din sticlă se folosesc pentru păstrarea apei distilate sau a unor soluţii de spălare. Pentru apă distilată rece se folosesc pisete de 750-1000 ml, pentru apă fierbinte pisete de 500 ml şi pentru soluţii de spălare pisete de 250 ml. Pisetele pentru apă distilată fierbinte au gîtul înfăşurat cu un strat de sfoară sau alt material termoizolant pentru a putea fi uşor manipulate.

Vîrful pisetei se face mobil cu ajutorul unui tub de cauciuc. Diametrul interior al vîrfului trebuie să fie de cel mult 1 mm, pentru a se obţine o vînă de lichid cît mai subţire, care este mai eficace la spălările cantitative.

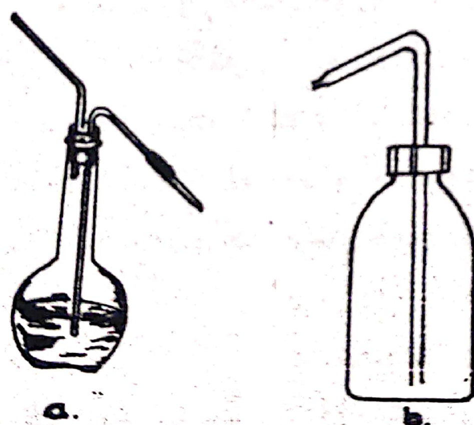


Fig.24

In unele cazuri se folosesc şi pisete din material plastic (fig.24 b).

11. Site cu azbest 16 x 16 cm, se folosesc pentru încălzirea paharelor cu soluţii. Este necesar ca, la terminarea încălzirii, să se scoată becul de gaz de sub sită, pentru ca aceasta să nu se distrugă în timp prea scurt.

12. Tripiede cu înălţime potrivită cu a becurilor de gaz folosite, se utilizează, împreună cu sitele de azbest, pentru

încălzirea paharelor cu soluții. Distanța de la vîrful becului de gaz la sita așezată pe trepied trebuie să fie de 6-10 cm. Trepiedele se mai utilizează ca suport pentru triunghiuri la calcinarea creuzetelor.

13. Cilindri gradați (menzuri) de 5, 10, 25, 50 ml servesc pentru măsurarea soluțiilor de reactivi sau a soluțiilor auxiliare folosite în analiza gravimetrică. Măsurarea volumelor de soluție cu cilindrul gradat e mult mai puțin precisă decît cu pipeta sau biureta. De aceea cilindrii gradați nu se folosesc niciodată pentru măsurători de precizie.

14. Pîlniile de sticlă pentru filtrare au diametrul superior de aproximativ 6 cm și unghiul conului de 60°. Pentru ușurarea filtrării, pîlniile folosite în gravimetrie au tubul lung de 15-20 cm, cu diametrul interior de 3-4 mm și cu o gîtuitură ceva mai jos de vîrful conului Lichidul care se scurge prin filtru formează o vînă continuă pe toată lungimea tubului și viteza de filtrare se mărește sensibil.

15. Hîrtie de filtru cantitativă, în rondele, cu diametrul de 9 sau 11 cm, lasă prin ardere o cantitate de cenușă mai mică de 0,1 mg, neinfluențînd practic greutatea precipitatului. Există mai multe tipuri de hîrtie de filtru: cu pori foarte mici, folosită pentru precipitatele cristaline, cu pori mijlocii, pentru precipitatele cu cristali mari sau precipitatele amorfe, și cu pori mari, pentru precipitatele gelatinoase. Deoarece diferitele tipuri de hîrtie de filtru nu se deosebesc ca aspect, este indicat ca rondelele de hîrtie să se păstreze în cutiile respective, pe care este înscris diametrul, cantitatea de cenușă și porozitatea.

16. Inele de filtrare din oțel sau porțelan, cu diametrul corespunzător pîlniilor, servesc pentru fixarea pîlniilor în

timpul filtrării. Inelul se fixează pe un stativ din fier cu ajutorul unei mufe.

17. A. Creuzete de porțelan smălțuite, cu capac, de obicei de formă joasă se folosesc pentru arderea filtrului, calcinarea precipitatului și cîntărirea lui.

B. Creuzete Roose (fig.25) de porțelan nesmălțuite au un capac găurit și un tub pentru aducerea unui gaz, de exemplu hidrogen, atunci cînd calcinarea precipitatului trebuie efectuată în atmosferă reducătoare.

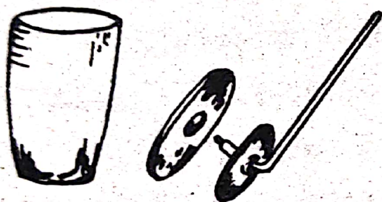


Fig.25



Fig.26

C. Creuzete filtrante de sticlă (fig.26) se întrebuințează pentru filtrarea precipitatelor care se cîntăresc ca atare, după uscarea în etuvă sau în vid. Ele se notează cu litera "G" urmată de o cifră care indică perozitatea. Creuzetele cu indicele G-4 au porii foarte mici și se folosesc pentru precipitatele cristaline fine. Cele cu indicele G-3 au porii mijlocii și se folosesc pentru precipitatele cu cristali mari sau precipitate amorfe. Creuzetele filtrante cu indicii G-2 și G-1 au peri mari și respectiv foarte mari și se folosesc în cazuri speciale.

Datorită faptului că sub placa poroasă se poate face vid, filtrarea are loc mult mai repede decît în cazul folosirii hîrtiei de filtru.

Creuzetele filtrante de sticlă nu se pot calcina, ci numai se usucă la etuvă.

D. Creuzetele filtrante de porțelan se folosesc în același scop ca și cele de sticlă. Ele sînt notate cu literele A, B etc. în funcție de mărimea lor și cu cifrele 1,2 etc. în funcție de porozitate. Cifra 1 indică porozitatea cea mai mică. Cel mai des se folosesc creuzetele filtrante de porțelan cu indicii A-2, B-2.

Creuzetele filtrante de porțelan, după filtrare, se usucă la etuvă sau în vid. Pentru cazul cînd trebuie totuși calcinate, se folosește o capsulă specială de porțelan care protejează placa poroasă a creuzetului, în timpul calcinării.

E. Creuzetele Gooch sînt creuzete de porțelan al căror fund are multe găuri mici, cu diametrul 0,5-1 mm. Ele au cîte o rondelă de porțelan de asemenea găurită. Intre fundul creuzetului și rondelă, precum și deasupra acesteia se pune, după o tehnică specială, un strat de azbest, care constituie mediul filtrant.

Pregătirea creuzetelor Gooch fiind foarte greoaie, ele sînt din ce în ce mai puțin folosite, fiind înlocuite tot mai mult cu creuzete filtrante de sticlă.

F. Creuzetele de platină se întrebuințează în același scop ca și creuzetele de porțelan, dar în special cînd se lucrează cu acid fluorhidric sau pentru dezagregarea minereurilor.

Pentru anumite dezagregări alcaline se folosesc creuzete de argint, nichel, oțel etc.

18. Cleşti pentru creuzete din oțel inoxidabil, oțel nichelat, alamă sau aluminiu servesc pentru manipularea creuzetelor. Pentru creuzetele de platină se folosesc cleşti cu

vîrfurile de platină.

19. Triunghiurile pentru creuzete sînt confecționate din sîrmă de oțel îmbrăcată în tuburi de șamotă, porțelan sau cuarț și servesc pentru susținerea creuzetelor în timpul calcinării.

20. Becurile de gaz model Bunsen sau Teclu, prevăzute cu tub de cauciuc pentru racordarea la rețeaua de gaz, se folosesc pentru încălzirea soluțiilor și calcinarea creuzetelor. Pentru calcinări la temperaturi mai ridicate se folosesc becurile tip Mekèr sau suflătoarele cu aer (sulfaiurile).

21. Exicatoarele (fig.27) cu placă de porțelan, cu diametrul interior de aproximativ 16 cm, servesc pentru păstrarea creuzetelor. In interior, exicatoarele au o substanță care absoarbe vaporii de apă (clorură de calciu anhidră, silicagel, acid sulfuric concentrat etc.).

Creuzetele se introduc în exicator calde. Prin răcire, în interior se produce un ușor vid. Cînd se deschide apoi exicatorul, aerul intră brusc, putînd sufla precipitatul din creuzet. Pentru a se evita aceasta, creuzetele, după introducere în exicator, se acoperă cu capace. Mai practice sînt exicatoarele cu o tubulură laterală în care se fixează un dop cu un tub de sticlă cu robinet. Inainte de a deschide exicatorul, se deschide încet robinetul astfel că presiunea din interior să se egaleze cu presiunea atmosferică. In acest fel se evită ratarea analizei tocmai la sfîrșitul ei. In exicatoarele cu tub lateral se pot usca în vid precipitatele filtrate prin creuzete filtrante.

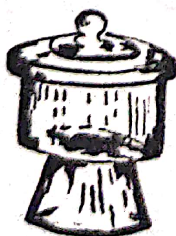


Fig.27

Buza exicatorului și marginea capacului sînt șlefuite și se ung cu vaselină pentru ca închiderea exicatorului să se

facă cît mai bine. Inchiderea şi deschiderea exicatorului se execută prin alunecarea capacului şi nu prin ridicarea lui. Cînd exicatorul se transportă dintr-un loc în altul, aceasta se face ţinînd exicatorul cu ambele mîini, apucînd în acelaşi timp şi exicatorul şi capacul, pentru a evita alunecarea şi spargerea capacului.

Placa de porţelan a exicatorului are 4-5 găuri de mărime potrivită în care se aşează creuzetele.

22. Pîlnii speciale cu inel de cauciuc pentru fixarea creuzetelor filtrante.

23. Flacoane conice cu tub lateral, care se leagă la trompa de apă. La flacon se fixează cu ajutorul unui dop de cauciuc, pîlnia pentru creuzete filtrante.

24. Capsule de porţelan, cuarţ sau platină se folosesc pentru evaporarea soluţiilor.

25. Hîrtie lucioasă pentru trecerea precipitatelor uscate de pe hîrtia de filtru în creuzet, de culoare albă pentru precipitatele colorate şi de culoare închisă (sau neagră) pentru precipitatele albe sau de culoare deschisă.

26. Pensulă subţire de păr, pentru trecerea precipitatului de pe hîrtia lucioasă în creuzetul în care urmează să fie calcinat. Se poate înlocui cu o pană de găină care are fire numai pe distanţa de 1 cm de la vîrf.

27. Băile de apă, de nisip sau de aer, se folosesc pentru încălzirea capsulelor sau paharelor cu soluţii care trebuie evaporate.

28. Etuvele, de preferat electrice, cu regulator de temperatură, servesc pentru uscarea precipitatelor sau încălzirea substanţelor la o temperatură constantă.

29. Cuptoarele electrice tip creuzet sau cuptoarele cu

mufă se folosesc pentru calcinarea precipitatelor.

30. Balanțele tehnice cu care se pot cîntări pînă la 2 kg, servesc pentru cîntărirea reactivilor solizi.

31. Balanțele analitice (p.99) cu care se poate cîntări pînă la 100–200 g cu precizie de aproximativ 0,1 mg servesc la cîntărirea substanțelor de analizat și a reactivilor din care se prepară soluții de concentrație exact determinată.

1.3. In continuare se dau unele noțiuni în ce privește proprietățile materialelor din care sînt confecționate ustensilele și aparatura prezentată mai înainte, adică sticla, porțelanul, platina, etc., deoarece, cunoscînd proprietățile materialelor, se pot evita unele erori la efectuarea analizei sau deteriorarea ustensilelor, în special a celor din metale prețioase.

Sticla obișnuită este atacată chiar de apă astfel că soluțiile păstrate în vase de sticlă, cu timpul conțin acid silicic și hidroxizi alcalini proveniți din hidroliza silicaților din care este constituită sticla. Soluțiile alcaline dizolvă sticla mult mai puternic și această acțiune se manifestă mai accentuat la cald. Soluțiile acide atacă sticla mai puțin decît apa curată, iar acțiunea soluțiilor de săruri depinde de natura ionilor din care este formată sarea.

Există sticlă mai rezistentă la acțiunea apei și a diferiților reactivi, sticlă din care se confecționează diverse ustensile de laborator. Astfel de sticlă este cea "de Jena" sau sticla "Pyrex" sau "Duran". Aceste tipuri de sticlă, pe lîngă rezistența față de diferiți reactivi chimici, au și un coeficient de dilatare foarte mic, încît rezistă la variații rapide de temperatură de cîteva zeci de grade.

Porțelanul smălțuit este mai rezistent decît sticla la

acţiunea soluţiilor alcaline, atît la rece cît şi la cald. Din el se confecţionează capsule şi creuzete. Deşi are un coeficient de dilatare mic, încălzirea şi răcirea vaselor de porţelan trebuie făcută treptat.

Platina este foarte folosită pentru confecţionarea creuzetelor, capsulelor etc., datorită faptului că rezistenţa faţă de mulţi reactivi este mare, suportă variaţii mari şi rapide de temperatură şi are un punct de topire foarte ridicat (1773°C).

Trebuie avut în vedere însă că platina este atacată de halogenii liberi. De aceea nu se folosesc vase de platină pentru substanţele care conţin sau pot dezvolta clor sau brom, cum sînt, de exemplu, soluţiile acide de halogenuri împreună cu oxidanţi ca: acid azotic, permanganaţi, cromaţi, săruri ferice etc.

Nu se folosesc vase de platină pentru dezagregări cu hidroxizi alcalini, peroxizi, cianuri, care, reacţionînd puternic cu platina, pot provoca chiar găurirea vaselor.

La temperatură înaltă, platina formează aliaje cu unele elemente ca: Ag, Au, C, Sn, Pb, P, As, Sb, Bi, Fe, etc. şi este atacată la suprafaţă. Aceste elemente rezultă din oxizii lor sau din unele săruri, prin încălzire la temperatură mai înaltă, sau sub acţiunea gazelor reducătoare din flacără, mai ales a hidrogenului, care trece prin platina înroşită. De aceea nu se încălzesc în vase de platină metale, oxizi metalici uşor reductibili, săruri care se descompun uşor în elemente etc. Pentru acelaşi motiv vasele de platină nu se calcinează niciodată în flacără reducătoare (luminoasă) sau în conul interior al flăcării becului de gaz.

Calcinarea vaselor de platină se face întotdeauna numai cu vîrful flăcării incolore, oxidante, a becului de gaz.

In timpul calcinării, creuzetele de platină nu trebuie să fie în contact cu sîrma triunghiului. Aceasta trebuie să fie îmbrăcată în tub de porțelan sau mai bine în tub de cuarț. Creuzetul de platină fierbinte nu trebuie apucat cu cleștele de creuzete de fier, ci numai cu un clește cu vîrful de platină sau de nichel curat.

Vasele de platină nu se încălzesc peste 900°C, deoarece peste această temperatură platina se volatilizează cu circa 0,3 mg pentru fiecare oră de calcinare.

Cuarțul este foarte stabil față de soluțiile acide, dar este atacat de soluțiile alcaline chiar la rece. La temperaturi ridicate, cuarțul reacționează cu toți oxizii bazici, cu acidul fosforic și acidul boric. Este foarte rezistent la variații mari și rapide de temperatură. Din cuarț se confecționează creuzete, capsule, pahare de laborator etc.

Creuzetele de nichel se folosesc la dezagregări cu hidroxizi alcalini, peroxizi și se pot încălzi la temperaturi mai ridicate decît cele de platină, nichelul fiind mai puțin volatil decît aceasta.

Vasele de argint sînt foarte rezistente față de soluțiile alcaline sau topiturile cu NaOH. Trebuie observat ca temperatura de încălzire să nu se apropie de punctul de topire a argintului (960°C).

1.4. Curățirea vaselor.

Vasele folosite în gravimetrie, ca de altfel în toate analizele cantitative, trebuie să fie perfect curate.

Pentru curățirea vaselor de sticlă, porțelan sau cuarț, se folosesc diferite soluții de spălare. Cea mai utilizată în laborator este soluția de bicromat de potasiu (sodiu) în acid

sulfuric concentrat numită şi amestec cromic, care se prepară dizolvînd 25 g bicromat de sodiu fin pulverizat sau 15 g anhidridă cromică în 500 ml acid sulfuric concentrat.

Acest amestec acţionează mult mai bine la cald iar în cazul cînd obiectele nu se pot încălzi (pipete, biurete etc.), ele se lasă să stea cu acest amestec cromic la rece mai multe ore sau chiar peste noapte. După spălare cu amestec cromic, vasele se spală bine cu apă de la robinet şi apoi cu apă distilată.

Amestecul cromic trebuie să se manipuleze cu atenţie deoarece, conţinînd acid sulfuric concentrat, distruge ţesături, hîrtie, piele şi poate provoca arsuri şi răni în cazul cînd ajunge pe corp.

In acelaşi scop ca şi amestecul cromic, se poate folosi o soluţie alcalină de permanganat de potasiu sau soluţie de permanganat de potasiu în acid sulfuric. Această ultimă soluţie trebuie folosită numai dacă vasele ce trebuie spălate nu conţin urme de alcool, benzină, sulfură de carbon sau alte substanţe organice, deoarece se pot produce explozii.

In cazul cînd vasele nu conţin urme de grăsimi, ele se pot spăla cu acizi tari concentraţi, la rece sau la cald. Se mai pot folosi pentru spălare soluţii de hidroxizi alcalini, soluţii apoase de săpun etc., la rece sau la cald.

Creuzetele de porţelan sau creuzetele filtrante se curăţă, în funcţie de natura precipitatului care se află în creuzet (după ce cea mai mare parte din acesta s-a îndepărtat pe cale mecanică), folosind un reactiv care dizolvă precipitatul. Astfel, halogenurile de argint se dizolvă în cianuri alcaline sau în soluţii de amoniac, $Mg_2P_2O_7$ se dizolvă în HCl fierbinte, $BaSO_4$ cu H_2SO_4 concentrat etc. După aceea creuzetele se fierb

cu apă distilată iar cele filtrante se spală prin aspirație la trompă cu apă fierbinte.

Creuzetele de porțelan se mai pot curăți prin topirea în ele a unei mici cantități de pirosulfat de potasiu.

Obiectele de platină se curăță mecanic, prin frecare cu carbonat de bariu umed, cu nisip de mare fin și cu granule rotunjite. Apoi se încălzesc cu acid clorhidric (amestecul de acid azotic și acid clorhidric dizolvă platina). Dacă aceasta nu este suficient, se topește în ele Na_2CO_3, $KHSO_4$, borax sau un amestec de Na_2CO_3 și borax. Topitura, încă fluidă, se aruncă în cea mai mare parte iar ce a rămas pe pereții vasului se dizolvă în apă caldă. Se spală apoi bine cu apă, se șlefuiește cu nisip fin, se spală din nou cu apă și se calcinează. Slefuirea este necesară, deoarece, cu cît suprafața platinei este mai lucioasă, cu atît va fi mai puțin atacată de diferiți reactivi chimici și cu atît se va volatiliza mai puțin în timpul calcinării.

2. Precipitarea.

Problema principală care se pune în gravimetrie este de a separa cantitativ un anumit ion dintr-o soluție, prin adăugarea unui reactiv, care formează cu ionul de separat o combinație insolubilă numită precipitat. Acesta, după depunere, se separă de lichid prin filtrare. Pentru ca rezultatele obținute în urma analizei gravimetrice să fie cît mai precise, trebuie ca analiza să fie astfel condusă, încît să se obțină precipitate foarte pure, sub formă de granule cît mai mari, cu solubilitate cît mai mică și din care să se piardă cît mai puțin în timpul operațiilor ce urmează după precipitare.

Se știe că nu există substanțe absolut insolubile. Dacă o substanță foarte puțin solubilă se introduce în cantitate

suficientă în apă pură, o parte se va dizolva. In prima fază soluţia obţinută este nesaturată, apoi devine saturată. De aici înainte, dacă temperatura rămîne constantă, cantitatea de substanţă dizolvată rămîne constantă. Restul substanţei rămîne nedizolvată. Intre soluţia saturată şi substanţa nedizolvată există un echilibru dinamic: cîte molecule de substanţă se dizolvă tot atîtea molecule se separă din soluţie.

Cantitatea de substanţă dizolvată în unitatea de volum de soluţie saturată a sa într-un solvent pur se numeşte <u>solubilitate</u>. Ea se exprimă de obicei prin cantitatea în grame de substanţă din 100 g soluţie saturată (solubilitate procentuală) sau prin cantitatea în moli din un litru soluţie saturată (solubilitate molară). Solubilitatea unei substanţe în apă pură la o temperatură dată are o valoare constantă. Dacă substanţa respectivă este un electrolit, aşa cum se întîmplă în majoritatea cazurilor cu precipitatele, partea de substanţă dizolvată se găseşte disociată electrolitic.

Să considerăm un precipitat de forma A_xB_y în contact cu soluţia saturată a sa în apă. Porţiunea dizolvată se găseşte disociată electrolitic:



$$A_xB_y = xA^{y-} + yB^{x+} \qquad (1)$$

Dacă se notează cu <u>S</u> solubilitatea molară a precipitatului, se observă că concentraţiile ionilor formaţi prin disociere sînt:

$$[A^{y-}] = x.s \text{ ioni g/l şi } [B^{x+}] = y.s \text{ ioni g/l} \qquad (2)$$

Produsul concentraţiei ionilor acestei substanţe este:

$$P_{A_xB_y} = [A^{y-}]^x . [B^{x+}]^y = x^x y^y . s^{(x+y)} \qquad (3)$$

Deoarece x,y şi s au valori constante pentru un anumit precipitat şi la o temperatură dată, produsul $P_{A_xB_y}$ are o va-

loare constantă şi a fost numit de Ostwald, produs de solubilitate, fiind o constantă caracteristică a fiecărui precipitat.

Valoarea produsului de solubilitate se poate calcula cu relaţia (3) dacă se cunoaşte solubilitatea molară a unui precipitat în apă pură. Din aceeaşi relaţie se poate deduce că:

$$S = \sqrt[(x+y)]{\frac{P_{A_xB_y}}{x^x \cdot y^y}} \qquad (4)$$

relaţie cu care se poate calcula solubilitatea molară a unui precipitat dacă se cunoaşte produsul său de solubilitate.

Deoarece la o temperatură dată, produsul de solubilitate are o valoare constantă, rezultă că orice variaţie a concentraţiei unui ion va provoca o variaţie a concentraţiei celuilalt ion, astfel încît produsul concentraţiilor ionilor în soluţia saturată să rămînă constant şi egal cu produsul de solubilitate.

Să considerăm de exemplu precipitatul de AgCl, cu produsul de solubilitate egal cu $1,7.10^{-10}$, în contact cu soluţia saturată a sa în apă pură. In soluţia saturată de AgCl, produsul concentraţiilor ionilor de Ag^+ şi Cl^- este egal cu produsul de solubilitate al AgCl:

$$P_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-] = 1,7.10^{-10} \qquad (5)$$

Prin disocierea unei molecule de AgCl rezultă cîte un ion de Ag^+ şi respectiv Cl^- şi deci concentraţiile ionice ale Ag^+ şi Cl^- sînt egale:

$$[Ag^+] = [Cl^-]$$

Rezultă că produsul de solubilitate se poate scrie:

$$P_{AgCl} = [Ag^+]^2 = [Cl^-]^2 \text{ , de unde}$$

$$[Ag^+] = [Cl^-] = \sqrt{P_{AgCl}} = \sqrt{1,7.10^{-10}} = 1,3.10^{-5} \text{ ioni g/l}$$

care provin din dizolvarea a $1,3.10^{-5}$ moli de AgCl în un litru apă pură.

Mărind concentrația ionilor de Ag^+ la $1,3.10^{-2}$ ioni g/l, produsul concentrațiilor ionice devine:

$$P' = 1,3.10^{-2}.1,3.10^{-5} = 1,7.10^{-7}$$

mai mare deci de 10^3 ori decît produsul de solubilitate. Inseamnă că soluția este suprasaturată în AgCl și, pentru ca P' să ajungă egal cu P_{AgCl}, trebuie ca o parte din ionii de Ag^+ și Cl^- să se separe din soluție sub formă de precipitat. Este ușor de văzut că produsul concentrațiilor ionice este egal cu produsul de solubilitate, cînd:

$$[Cl^-] = \frac{1,7.10^{-10}}{1,3.10^{-2}} = 1,3.10^{-8} \text{ ioni g/l}$$

care corespunde la $1,3.10^{-8}$ moli AgCl dizolvată. Se poate observa că solubilitatea AgCl s-a micșorat de 10^3 ori prin mărirea tot de atîtea ori a concentrației ionilor de Ag^+.

Aceste considerații permit să se tragă concluzia că solubilitatea unui precipitat se poate micșora dacă se adaugă un exces convenabil de reactiv precipitant. Acest exces poate fi foarte mic pentru precipitatele foarte greu solubile, dar trebuie să fie foarte mare (pînă la 50% și uneori 200-500% din cantitatea de reactiv necesară precipitării stoichiometrice) pentru precipitatele mai ușor solubile.

In ce privește forma lor, precipitatele pot fi: cleioase, gelatinoase, floconoase, compacte (acestea sînt cele mai greu de spălat și filtrat), brînzoase, pulverulente, grăunțoase (cele mai ușor de spălat), cristaline, mătăsoase etc.

Precipitarea este un proces complicat, care are loc în mai multe faze:

1. La adăugarea unor cantități foarte mici de reactiv se formează o soluție a precipitatului. La început această soluție este nesaturată și pe măsura adăugării reactivului, ea devine saturată și apoi suprasaturată.

2. In soluția suprasaturată, prin asocierea unui număr de ioni ai substanței ce urmează să precipite, se formează germenii de cristalizare, al căror număr depinde de gradul de suprasaturare al soluției.

3. Germenii de cristalizare cresc, prin fixare de noi ioni, pînă la mărimea particulelor coloidale.

4. Particulele coloidale se unesc în agregate mai mari și formează microcristale.

5. Microcristalele se măresc, prin fixare de ioni ai substanței ce va precipita, formînd macrocristale.

6. După terminarea precipitării (introducerea reactivului) prin ședere, macrocristalele se măresc pe seama microcristalelor.

Precipitarea trebuie să se facă, pe cît posibil, numai în pahare, deoarece astfel se poate observa mai ușor dacă precipitarea s-a sfîrșit sau dacă precipitatul a fost adus cantitativ pe filtru. Precipitarea în capsule de porțelan se efectuează în sau cu soluții puternic alcaline care atacă mult mai greu glazura porțelanului,evitîndu-se astfel impurificarea precipitatului.

Volumul soluției în care se face precipitarea se ia totdeauna în raport cu solubilitatea precipitatului. In general, nu trebuie să depășească 100-150 ml.

Inaintea precipitării, soluția de analizat trebuie în-

călzită, uneori chiar la fierbere, pentru a favoriza coagularea precipitatului şi obţinerea unui precipitat pe cît posibil mai pur.

Reactivul de precipitare se adaugă picătură cu picătură (cu o pipetă, biuretă, sticlă picurătoare etc.) pentru a nu se forma mulţi germeni de precipitare şi deci pentru a se obţine un precipitat cu particule mari, mai uşor de filtrat şi spălat. Reactivul precipitant, ca de altfel orice soluţii, se introduc în soluţia de analizat turnîndu-l pe baghetă, pe pereţii paharului sau se picură de la mică înălţime deasupra soluţiei din pahar, pentru a se evita pierderi prin stropire.

In timpul adăugării reactivului de precipitare, soluţia de analizat se agită continuu cu bagheta pentru a evita suprasaturarea puternică locală, care ar duce la formarea de precipitate cu particule mici, greu de filtrat şi spălat. Se evită frecarea pereţilor paharului cu bagheta, deoarece precipitatele cristaline se prind pe pereţi şi desprinderea mecanică, pentru a aduce precipitatul cantitativ pe filtru, se efectuează greu. La frecarea puternică a pereţilor paharului, atît bagheta cît şi sticla paharului se pot roade, iar sfărîmăturile rezultate impurifică precipitatul, ducînd la erori.

Sfîrşitul precipitării se observă dacă se lasă precipitatul să se depună şi în soluţia limpede de deasupra lui se adaugă cîteva picături de reactiv. Dacă după un oarecare timp de aşteptare nu se produce nici o cît de uşoară opalescenţă, precipitarea se consideră terminată. In unele cazuri, sfîrşitul precipitării se poate observa pe baza unor proprietăţi pe care le prezintă soluţia cu precipitat, datorate excesului mic de reactiv: miros (la precipitarea $Fe(OH)_3$ cu soluţie de NH_3) culoare (la precipitarea $PbCrO_4$ cu soluţia de $K_2Cr_2O_7$). După

terminarea precipitării, soluţia cu precipitat se lasă să stea cîtva timp pe o baie de apă. Prin şedere la cald precipitatele cristaline sau amorfe se transformă în precipitate cu cristale sau granule mai mari, deci mai uşor de filtrat şi mai puţin solubile prin spălare. Unele precipitate floconoase trec, prin şedere la cald, în formă cristalină. Această evoluţie a precipitatelor (învechirea, îmbătrînirea) are loc prin încălzire şi în acelaşi timp şi prin agitare uşoară.

In unele cazuri precipitarea cantitativă este favorizată de prezenţa anumitor substanţe în mediul de precipitare. Astfel un adaos de alcool produce precipitarea completă a $PbSO_4$ sau a $CaSO_4$ care în soluţie apoasă sînt relativ solubile.

2.1. Impurificarea precipitatelor în timpul formării lor.

In timpul formării precipitatelor, acestea se pot impurifica, ceea ce poate duce la erori mari în determinările gravimetrice. Trebuie cunoscute cauzele, precum şi posibilităţile de a evita impurificările sau a îndepărta impurităţile, în vederea obţinerii de rezultate cît mai exacte. Precipitatele se pot impurifica prin adsorbţie adică prin reţinerea pe suprafaţa particulelor de precipitat a ionilor străini care se găsesc în soluţie. Adsorbţia este cu atît mai mare cu cît suprafaţa precipitatului este mai mare; ea se manifestă mai puternic la precipitatele gelatinoase şi mult mai puţin la precipitatele cristaline cu cristali mari. Adsorbţia se micşorează mult dacă soluţia cu precipitat este fierbinte. De aceea, în general, precipitarea se execută după încălzirea soluţiilor aproape la fierbere.

Un precipitat adsoarbe de preferinţă proprii săi ioni, înaintea altor ioni care s-ar găsi în soluţie. Ionii polivalenţi sînt adsorbiţi mai uşor decît cei monovalenţi, iar cînd

ionii au aceeaşi sarcină, ionii cu număr de ordine mai mare se adsorb mai puternic decît ionii cu număr de ordine mai mic (regula lui Schultze-Hardy).

Ionii de H^+ deplasează toţi ceilalţi ioni adsorbiţi, indiferent de sarcina şi numărul lor de ordine.

De aceea, dacă precipitatul nu este solubil în acizi, precipitarea se face în soluţii acidulate iar spălarea precipitatului se execută cu apă acidulată.

Echilibrul de adsorbţie depinde şi de concentraţia ionilor din soluţia în care se face precipitarea precum şi de concentraţia ionilor de reactiv la sfîrşitul precipitării.

Cu cît soluţia este mai concentrată, cu atît numărul de ioni adsorbiţi creşte şi precipitatul obţinut este mai impur. De aceea se recomandă ca precipitările pentru dozări gravimetrice, să se facă în soluţii diluate, cu un exces mic de reactiv, ţinîndu-se bineînţeles seama de solubilitatea precipitatului.

In general ionii adsorbiţi se pot îndepărta în cea mai mare parte prin spălarea precipitatului cu o soluţie de spălare potrivită. Dacă în timpul precipitării soluţia de analizat este rece sau reactivul se adaugă în cantităţi mari deodată sau soluţia nu se agită suficient, particulele de precipitat cresc repede, înglobînd ionii adsorbiţi; se produce impurificarea precipitatelor prin includere (ocluziune). Alteori, precipitatele se impurifică prin coprecipitare, adică precipitatele reţin din soluţie combinaţii care, în condiţii asemănătoare, sînt solubile.

Eliminarea substanţelor reţinute prin includere sau coprecipitare nu se poate face, decît rareori, prin spălare. Pentru evitarea impurificării precipitatelor, datorită acestor fenomene, este necesar ca înainte de precipitare, ionii care

pot impurifica precipitatele să fie îndepărtați din soluție. Uneori este suficient ca, după obținerea precipitatului, acesta să se dizolve într-un dizolvant convenabil și după diluare corespunzătoare, să se facă o reprecipitare. Precipitatul obținut astfel este mult mai puțin impurificat.

Pentru evitarea impurificării precipitatelor prin ocluziune sau prin coprecipitare, este deci, recomandabil să se îndepărteze din soluție ionii care ar putea impurifica precipitatele, să se execute precipitarea în soluții diluate, la cald, să se adauge reactivul precipitant picătură cu picătură și să se agite soluția în tot timpul precipitării.

Unele substanțe, care, în condiții corespunzătoare, se separă sub formă de precipitate amorfe sau gelatinoase, au tendința de a forma soluții coloidale (sisteme disperse, asemănătoare soluțiilor adevărate, dar în care substanța dizolvată se găsește sub formă de particule cu dimensiuni cuprinse între 1 mμ și 100 mμ). Particulele coloidale trec prin mediile de filtrare obișnuite și se pot obține mari erori în determinările gravimetrice.

Prin unirea particulelor coloidale între ele se formează agregate mai mari, care se separă din soluție sub formă de precipitate. Acest fenomen se numește coagulare sau floculare. Coagularea este favorizată de ridicarea temperaturii și de introducerea unor electroliți tari. In timpul coagulării precipitatele se impurifică prin adsorbție sau prin coprecipitare. In consecință trebuie evitată în determinările gravimetrice formarea soluțiilor coloidale. De aceea înainte de precipitare este indicat să se încălzească soluția aproape de fierbere și să se introducă în ea un electrolit, care bineînțeles nu trebuie să aibă nici o acțiune asupra precipitatului format.

2.2. Filtrarea precipitatelor.

După obţinerea precipitatului, el trebuie separat din soluţia în care se găseşte. In acest scop se întrebuinţează diferite materiale filtrante: hîrtie, porţelan poros, sticlă poroasă, azbest, etc. Porii filtrelor trebuie să fie mai mici decît mărimea particulelor de precipitat.

Filtrarea prin hîrtie de filtru.

In analiza gravimetrică, pentru filtrarea precipitatelor, se foloseşte aşa-numita hîrtie de filtru "fără cenuşă", la a cărei fabricare, cea mai mare parte din substanţele minerale şi îndeosebi de bioxid de siliciu, este îndepărtată prin tratare cu acid clorhidric şi acid fluorhidric. O rondelă cu diametrul de 12 cm dintr-o asemenea hîrtie de filtru lasă prin calcinare mai puţin de 0,1 mg cenuşă, astfel că practic masa precipitatului nu este influenţată. Hîrtia de filtru se fabrică cu porozitate diferită: cu pori mici, potrivită pentru precipitatele grăunţoase sau cu cristali mici; cu pori mijlocii potrivită pentru precipitate cu cristali mari sau pentru precipitate amorfe; cu pori mari, potrivită pentru precipitatele gelatinoase.

In funcţie de forma precipitatului se alege hîrtia de filtru cu porozitatea corespunzătoare. Este de la sine înţeles că o hîrtie de filtru cu pori mari va lăsa să treacă particulele mici de precipitat sau cristalii mici, iar o hîrtie de filtru cu porii mici va crea greutăţi la filtrarea precipitatelor gelatinoase, care acopere repede porii hîrtiei şi filtrarea decurge apoi extrem de greu.

Mărimea filtrelor se alege în funcţie de cantitatea de precipitat ce trebuie separat. De obicei se folosesc hîrtiile de filtru cu diametrul de 9 sau 11 cm.

Viteza de filtrare depinde de porozitatea filtrului, de temperatura soluţiei şi de presiunea pe care o exercită lichidul de deasupra filtrului, asupra porilor acestuia. Prin hîrtiile de filtru cu porii mici, filtrarea se face mai încet decît prin cele cu porii mai mari. De aceea, de cîte ori este posibil, trebuie să se obţină precipitate cu particule cît mai mari, pentru a se putea folosi hîrtie de filtru cu pori corespunzători, mai mari.

Dacă solubilitatea precipitatului o permite, filtrarea se execută la cald, deoarece, prin încălzire, vîscozitatea soluţiilor scade, ceea ce micşorează timpul pentru filtrare. Totuşi, dacă precipitatul are o solubilitate mare la temperatură mai ridicată, este necesar ca soluţia să se lase să se răcească înainte de filtrare şi filtrarea să se facă la rece. Viteza de filtrare mai depinde de forma pîlniei şi de felul în care este aşezat filtrul în pîlnie. Pîlniile cele mai potrivite au unghiul conului de 60°, diametrul conului de 6-7 cm, tubul de scurgere de cel puţin 10 cm lungime şi cu diametrul de 3-4 mm. Rondela de hîrtie de filtru se îndoaie de două ori astfel încît să se obţină un sector circular de 90°, format din patru foi. Se despart trei foi într-o parte şi o foaie în cealaltă, astfel ca să se obţină un con asemănător cu conul pîlniei. Dacă unghiul conului pîlniei este mai mare de 60°, atunci, după ce rondela de filtru s-a îndoit după un diametru, a doua oară se îndoaie încît marginile drepte să nu se mai suprapună şi să se obţină două sectoare, unul puţin mai mare şi altul puţin mai mic de 90°. Apoi se desface sectorul mai mare încît conul obţinut să aibă acelaşi unghi cu unghiul conului pîlniei. In cazul cînd unghiul pîlniei este mai mic de 60° se desface sectorul mai mic de 90°.

La sectorul nedesfăcut se rupe din colţul de la partea de sus un triunghi cu latura de 1-1,5 cm. Apoi hîrtia de filtru uscată se potriveşte în pîlnie, se umezeşte cu apă distilată şi se presează cu degetele aşa fel încît să adere cît mai bine la pîlnie şi să nu rămînă goluri sau canale de aer, în special la îndoituri. Se astupă cu degetul tubul pîlniei, se umple pîlnia cu apă, se ridică puţin hîrtia de filtru, ca apa să umple tubul pîlniei, se lasă hîrtia înapoi în pîlnie apăsînd-o ca să adere la pîlnie şi se îndepărtează degetul care astupă tubul pîlniei. Apa trebuie să se scurgă în coloană continuă, fără bule de aer şi, chiar cînd pîlnia se goleşte, tubul de scurgere şi spaţiul de sub hîrtia de filtru trebuie să rămînă complet umplut cu apă, fără bule de aer.

Fixînd astfel hîrtia de filtru, filtrarea are loc nu numai datorită coloanei de lichid de deasupra hîrtiei de filtru (cum se întîmplă dacă tubul pîlniei nu este plin) ci şi datorită coloanei de lichid din tubul pîlniei. Viteza de filtrare este mai mare şi e aproape constantă, chiar cînd nivelul lichidului din conul pîlniei scade aproape complet.

Pîlnia se sprijină pe un inel de filtrare din metal, porţelan etc. Vîrful tubului de scurgere al pîlniei este de obicei tăiat oblic. In timpul filtrării, vîrful tăieturii trebuie să fie lipit de peretele paharului, puţin sub marginea de sus a acestuia, pentru a evita pierderile de filtrat prin stropire.

Intre marginea hîrtiei de filtru şi marginea pîlniei trebuie să rămînă o distanţă de aproximativ 1 cm.

Filtrarea se începe numai după ce precipitatul s-a depus pe fundul paharului.

Pentru a turna soluţia din pahar în pîlnie se procedează astfel: se ridică paharul cu soluţie, sprijinind bagheta din

pahar cu cealaltă mînă, astfel ca ciocul paharului să ajungă deasupra pîlniei, se scoate bagheta din pahar şi se aşează vertical cu vîrful spre partea filtrului îndoită în trei (nu spre vîrful conului), se lipeşte ciocul paharului de baghetă şi, înclinînd paharul, se toarnă soluţia astfel încît să se scurgă pe baghetă în pîlnie(fig.28).Cînd conul filtrului s-a umplut,încît de la nivelul soluţiei la marginea filtrului să rămînă o distanţă de 0,5 cm, se îndreaptă paharul, se deslipeşte de baghetă, se introduce bagheta în pahar, menţinînd ciocul paharului deasupra pîlniei, apoi se dă paharul la o parte, se aşteaptă să se golească puţin conul filtrului şi se repetă operaţiile ca mai sus pînă ce toată soluţia din pahar a fost trecută prin filtru iar precipitatul a rămas în pahar. E posibil ca în timpul filtrării o mică parte din precipitat să ajungă pe filtru, ceea ce în unele cazuri e inevitabil,în special în cazul precipitatelor gelatinoase.

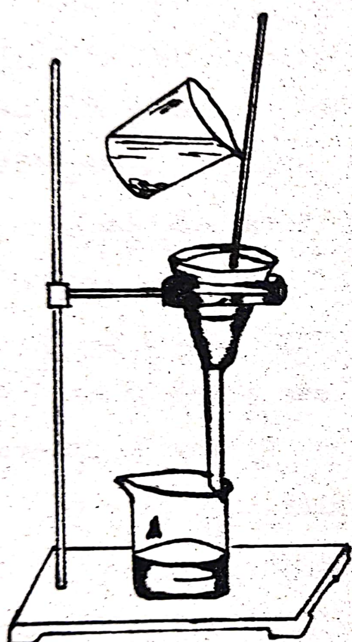


Fig.28

2.3. Spălarea precipitatelor.

Precipitatele reţin soluţia în care s-a făcut precipitarea, deoarece particulele de precipitat sînt umezite întotdeauna de lichid. Odată cu aceasta precipitatele adsorb şi substanţele solubile care se găseau în soluţia de analizat. In acelaşi timp, şi hîrtia de filtru reţine, prin capilaritate, atît din soluţia în care a avut loc precipitarea, cît şi din substanţele străine conţinute în această soluţie. De aceea,

imediat după filtrare, se procedează la spălarea precipitatului.

Soluţia de spălare trebuie să înlocuiască soluţia aderentă la precipitat şi la hîrtia de filtru şi să producă desorbţia ionilor adsorbiţi, dar nu trebuie să exercite o acţiune solubilizantă asupra precipitatului şi nici vreo acţiune chimică ce ar modifica compoziţia lui. In funcţie de solubilitatea precipitatului, pentru spălare se foloseşte fie apa distilată ca atare, fie o soluţie apoasă a unei substanţe, de obicei un electrolit, dacă e posibil avînd un ion comun cu precipitatul.

In practică, de cîte ori este posibil, spălarea se face prin decantare, înainte de a se aduce precipitatul pe filtru. După ce toată soluţia de deasupra precipitatului s-a filtrat, se adaugă în pahar o cantitate mică din soluţia de spălare, se agită, se lasă să se depună precipitatul şi soluţia limpede se trece pe filtru. Această operaţie se repetă de 3-4 ori, apoi se aduce şi precipitatul pe filtru, după care se spală precipitatul în continuare pe filtru.

Spălarea prin decantare se aplică numai la precipitatele greu solubile şi care se depun uşor şi nu se aplică atunci cînd volumul soluţiei trebuie menţinut cît mai mic posibil.

Cantitatea de soluţie de spălare şi numărul de spălări depind de natura precipitatului. E preferabil să se facă mai multe spălări, folosind de fiecare dată cît mai puţină soluţie de spălare, de obicei atît cît e capacitatea filtrului (15-20 ml). Nu se adaugă o nouă soluţie de spălare în paharul cu precipitat decît după ce soluţia precedentă a fost trecută pe filtru şi nu se trece pe filtru o nouă soluţie de spălare decît după ce cea precedentă a filtrat complet. In aceste condiţii, pentru un precipitat cristalin sau grăunţos sînt suficiente 4-5 spălări, iar pentru un precipitat floconos 5-6 spălări.

In timpul spălării trebuie avută aceeaşi grijă şi pentru spălarea filtrului. Acesta se spală odată cu precipitatul, dacă soluţia de spălare se toarnă pe filtru începînd întotdeauna de la marginea de sus a filtrului.

După ce s-a executat numărul corespunzător de spălări, se caută în ultima soluţie de spălare filtrată, luată într-o eprubetă, prezenţa substanţei ce trebuie îndepărtată, folosind o reacţie dintre cele mai sensibile. De obicei se caută să se îndepărteze cît mai complet mai ales ionii halogenilor, deoarece halogenurile sînt cele mai volatile atunci cînd precipitatul urmează să fie calcinat. Proba pentru ionii halogenilor, în special pentru ionul Cl^-, se face astfel: se prind într-o eprubetă 10-15 picături din lichidul care se scurge din pîlnie şi se tratează cu 2-3 picături de soluţie 5% $AgNO_3$; dacă soluţia rămîne limpede, spălarea se consideră terminată; dacă se produce o opalescenţă, spălarea se continuă pînă cînd o nouă probă pentru ionul Cl^-, de exemplu, rămîne limpede.

2.4. Aducerea precipitatului cantitativ pe filtru.

După ce soluţia a fost filtrată şi eventual se fac 3-4 spălări ale precipitatului în pahar, precipitatul se aduce pe filtru cu apă sau cu soluţie de spălare dintr-o pisetă.

Pentru aceasta se pune bagheta orizontal pe buza paharului, încît vîrful baghetei care a fost în soluţie să fie aşezat spre ciocul paharului, depăşindu-l cu 3-4 cm. Se prinde cu mîna stîngă paharul, sprijinind bagheta cu degetul arătător, se aduce paharul înclinat, astfel ca vîrful baghetei să fie deasupra filtrului şi, ţinînd piseta în mîna dreaptă, se suflă o vînă de apă sau soluţie de spălare, care să antreneze precipitatul din pahar (fig.29). Vîrful mobil al pisetei se mane-

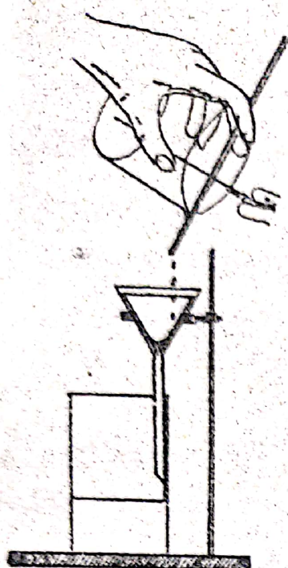


Fig.29

vrează cu degetul arătător şi mijlociu al mîinii drepte aşa fel încît şuviţa de lichid să stropească pereţii paharului începînd din partea de sus, continuînd lateral spre dreapta şi spre stînga, apoi fundul paharului începînd din partea de sus.

Soluţia din pahar se scurge pe baghetă în filtru, antrenînd cea mai mare parte din precipitat.

Precipitatul care a rămas prins pe pereţii paharului se desprinde cu o bucată mică de hîrtie de filtru cantitativă, înfăşurată pe baghetă deasupra regiunii cu precipitat, umezită apoi cu soluţie de spălare şi trasă prin rotire spre vîrful baghetei pînă cînd aproximativ jumătate din cilindrul de hîrtie rămîne gol. Cu capătul liber al cilindrului de hîrtie, manevrînd convenabil bagheta, se desprinde precipitatul de pe toată suprafaţa pereţilor paharului, după care hîrtia de filtru se împinge astfel încît să ajungă în filtru. Precipitatul desprins se aduce apoi complet pe filtru cu soluţie de spălare după procedeul descris mai sus.

2.5. <u>Filtrarea prin creuzete filtrante.</u>

Precipitatele cristaline sau amorfe care se pot cîntări ca atare, după o uscare prealabilă, precum şi precipitatele care prin calcinare cu hîrtia de filtru pot suferi o reducere, se pot filtra prin creuzete filtrante.

Precipitatele gelatinoase de obicei nu se filtrează prin creuzete filtrante.

In prezent se folosesc creuzete filtrante cu placă poroasă, confecționate din sticlă sau porțelan. Creuzetele filtrante de sticlă nu se pot încălzi la temperaturi mai mari de 300°C. Creuzetele filtrante de porțelan se pot calcina la o flacără puternică sau în cuptor electric, dacă se protejează fundul lor poros cu o capsulă mică de porțelan sau chiar cu un creuzet de porțelan obișnuit.

Se găsesc creuzete filtrante de diferite forme, mărimi și cu diferite porozități. Pentru precipitatele amorfe sau cu cristali mari, se folosesc creuzetele filtrante de sticlă G 3 sau creuzetele filtrante de porțelan A_2.

Pentru precipitatele cu cristali fini se folosesc creuzetele filtrante de sticlă G-4 sau respectiv de porțelan A_1.

Regulile de filtrare descrise mai înainte pentru filtrarea prin hîrtie de filtru, precum și pentru aducerea precipitatului cantitativ pe filtru se vor respecta și în cazul filtrării prin creuzete filtrante, cu deosebirea că desprinderea precipitatului de pe pahar se face cu o baghetă prevăzută la un capăt cu un tub de cauciuc.

Pentru filtrare (fig.30) creuzetele filtrante se fixează cu ajutorul unui inel de cauciuc, într-o pîlnie specială de mărime potrivită. Fundul creuzetului filtrant trebuie să se găsească cu circa 0,5 cm mai jos de marginea inelului de cauciuc, pentru ca soluția filtrată să nu urce între creuzet și inelul de cauciuc, iar la ridicarea creuzetului să nu fie absorbită din nou de fundul

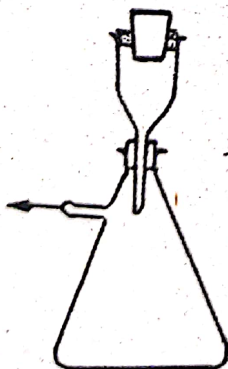


Fig.30.

poros al creuzetului. Pîlnia pentru creuzete filtrante este montată, cu ajutorul unui dop de cauciuc, la un vas de filtrare la vid, pus în legătură cu o trompă de apă.

In timpul filtrării, robinetul de apă de la trompă se deschide astfel, încît soluția filtrată să picure încet, spre a se evita înfundarea creuzetului, mai ales în cazul precipitatelor fine.

După filtrarea și spălarea precipitatului, creuzetul filtrant se scoate din inelul de cauciuc, se șterge exteriorul său cu o cîrpă curată, uscată și fără scame, se prinde cu o bandă de hîrtie, confecționată dintr-o foaie împăturită de cîteva ori de-a lungul, și se procedează la uscarea sau la calcinarea precipitatului.

Inainte de filtrare, creuzetele filtrante trebuie pregătite în aceleași condiții, în care urmează să fie tratate după filtrare.

Dacă de exemplu, precipitatul se va spăla cu apă și se va usca la etuvă la 110°C, atunci și creuzetul gol înainte de filtrare se va pregăti în același mod; dacă precipitatul se va spăla cu alcool și eter și se va usca în exicator la vid, la fel se va trata și creuzetul gol, înainte de filtrare. Imediat înainte de filtrare creuzetul gol se cîntărește.

Prin folosirea creuzetelor filtrante se evită întrebuințarea hîrtiei de filtru, deci în multe cazuri nu mai este necesară calcinarea, iar atunci cînd totuși, precipitatul trebuie calcinat, se evită acțiunea reducătoare a produselor de descompunere a hîrtiei de filtru.

Folosirea creuzetelor filtrante este avantajoasă și în cazul determinărilor în serie. Precipitatele de același fel și care se prelucrează prin aceeași metodă, se pot filtra unul

peste altul. Cînd cantitatea de precipitat adunată în creuzet este prea mare, se îndepărtează mecanic cea mai mare parte din el și fără a-l mai spăla se cîntărește și se folosește pentru filtrarea probei următoare.

Dacă trebuie filtrat un alt fel de precipitat, creuzetul trebuie curățit de precipitatul precedent. Pentru aceasta, cea mai mare parte din precipitat se îndepărtează mecanic, se dizolvă restul într-un dizolvant corespunzător, în funcție de natura precipitatului, se aspiră prin creuzet, la trompă, același dizolvant, apoi se spală creuzetul cu multă apă distilată.

In cazul în care soluția filtrată urmează să fie prelucrată mai departe, trebuie ca vasul în care se prinde această soluție să fie perfect curat și între vasul de filtrare și trompa de apă să se intercaleze un vas de siguranță, pentru a evita impurificarea soluției cu apă de la rețea, dacă presiunea apei ar varia în timpul filtrării.

Se mai poate folosi, în loc de flacon de filtrare, un flacon Witt, în care, înainte de filtrare, se introduce un pahar curat, de mărime potrivită, în care să se prindă soluția filtrată (fig.31).

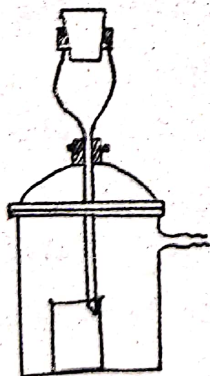


Fig.31

2.6. Uscarea precipitatelor.

După filtrare și spălare, precipitatele sînt uscate fie pentru a fi cîntărite ca atare, fie pentru a fi calcinate în vederea transformării lor într-o formă mai stabilă, cu compoziție determinată, care poate fi cîntărită.

Uscarea precipitatelor în vederea cîntăririi lor se poate face la temperatura obișnuită sau la temperaturi mai

înalte (100-200°C).

Pentru uscare la temperatura obişnuită, precipitatele cristaline şi unele precipitate amorfe se spală la sfîrşit cu alcool pentru a îndepărta apa, apoi cu eter, pentru a îndepărta alcoolul, se introduc într-un exicator în care cu ajutorul trompei de apă se face vid şi se lasă astfel 10-20 minute,după natura şi cantitatea de precipitat. Desigur, precipitatele se filtrează prin creuzete filtrante, care în prealabil au fost spălate cu apă, alcool şi eter, uscate în vid şi apoi cîntărite.

Pentru uscarea la temperatură mai înaltă, creuzetele filtrante cu precipitat se spală la urmă numai cu apă, uneori şi cu alcool sau chiar cu eter, şi se introduc în etuve cu gaz sau etuve electrice. Uscarea se face la o temperatură constantă prescrisă: 100°, 105°, 110°C etc.

Timpul de uscare depinde de natura şi de cantitatea de precipitat şi este de 1-2 ore. In etuvă creuzetele filtrante se aşează pe o sticlă de ceas sau într-un cristalizator. Creuzetul filtrant gol în care se va face filtrarea trebuie uscat la aceeaşi temperatură.

După uscare, creuzetele filtrante se introduc în exicator cu $CaCl_2$ anhidră pentru a se răci la temperatura camerei. După 15-20 minute se cîntăresc, se introduc în etuvă pentru 30 minute, la aceeaşi temperatură, se răcesc din nou şi iar se cîntăresc.

Incălzirea în etuvă, răcirea în exicator şi cîntărirea se repetă pînă cînd masa creuzetului obţinută la două cîntăriri succesive nu diferă cu mai mult de 0,2-0,3 mg. Se spune că creuzetul s-a adus la "greutate constantă".

2.7. Calcinarea precipitatelor.

Precipitatele filtrate prin hîrtie de filtru trebuie calcinate pentru îndepărtarea acesteia prin ardere. Uneori calcinarea este necesară pentru ca precipitatul să treacă într-o formă mai stabilă, de compoziție determinată.

Precipitatele care nu se reduc sub acțiunea gazelor de ardere ale hîrtiei de filtru se pot calcina umede, fără uscarea prealabilă în etuvă. Pentru aceasta, cu o pensetă de desprind marginile filtrului și se împing spre mijlocul pîlniei din mai multe părți, astfel ca să acopere precipitatul. Cu aceeași pensetă se ia filtrul din pîlnie și se introduce într-un creuzet de porțelan, calcinat și cîntărit în prealabil. Filtrul cu precipitat se așează în creuzet cu vîrful conului în sus pentru ca, în timpul uscării și arderii filtrului, precipitatul să vină cît mai puțin în contact cu pereții creuzetului. Aceasta este necesar, deoarece precipitatul umed se lipește de creuzet și, în timpul calcinării, reacționează cu smalțul creuzetului și nu mai poate fi apoi îndepărtat prin spălare.

Creuzetul care conține filtrul cu precipitat se așează pe un triunghi de calcinare, așezat la rîndul lui pe un inel fixat la stativ, la aproximativ 10 cm deasupra flacării unui bec. In felul acesta filtrul cu precipitat se usucă pe încetul și la o temperatură potrivită.

Incălzirea creuzetului cu filtrul umed la o temperatură prea ridicată de la început,poate duce la spargerea creuzetului.

Pe măsură ce uscarea progresează, se mărește flacăra becului și se coboară treptat inelul de-a lungul stativului pînă ce filtrul începe să se carbonizeze, ceea ce se manifestă prin

degajare de vapori din creuzet. Carbonizarea filtrului trebuie să se facă pe încet și la o temperatură cît mai joasă posibil. Cînd degajarea de vapori încetează, se așează creuzetul înclinat pe triunghi; în aceste condiții, datorită formării unui curent de aer care circulă în interiorul creuzetului, arderea cărbunelui de la filtru se face mult mai ușor. Din timp în timp creuzetul se rotește pe triunghi. După ce tot cărbunele de la hîrtia de filtru a ars, se mărește flacăra becului, încît să cuprindă tot creuzetul. După ce a ars și cărbunele depus pe pereții interiori ai creuzetului, acesta se așează drept, se acopere cu un capac ușor încălzit și se continuă calcinarea.

Cînd calcinarea s-a terminat, se îndepărtează flacăra, se lasă creuzetul acoperit să se răcească pe triunghi 2-3 minute, apoi se introduce tot acoperit în exicator unde se lasă 25-30 minute, să se răcească pînă la temperatura camerei. In nici un caz nu se introduce creuzetul înroșit direct de pe flacără, în exicator.

Temperatura și durata calcinării depind de natura precipitatului și de transformările pe care trebuie să le sufere acesta. Aceste date se găsesc în metodele de determinare respective. Pentru unele calcinări este suficient un bec Teclu sau Bunsen, pentru altele este necesar un suflător sau chiar un cuptor electric, mai ales cînd gazele reducătoare ale flăcării ar putea să modifice compoziția precipitatului.

Unele precipitate, după calcinare pot fi higroscopice sau pot reacționa cu CO_2 din atmosferă. In astfel de cazuri, creuzetul cu precipitat, după calcinare, se introduce într-o fiolă cu dop șlefuit și totul se introduce în exicator pentru răcire, apoi se cîntărește tot în fiolă. Bineînțeles, creuze-

tul gol, după calcinare, se răceşte şi se cîntăreşte în aceeaşi fiolă.

Calcimarea, răcirea şi cîntărirea se repetă pînă la greutate constantă (între două cîntăriri succesive, masa creuzetului cu precipitat nu variază cu mai mult de 0,2-0,3 mg). Incepînd de la a doua cîntărire se pun mai întîi pe platanul balanţei greutăţile cunoscute de la prima cîntărire şi numai după aceea se scoate creuzetul din exicator pentru a-l cîntări.

Pentru calcinarea precipitatelor care nu se reduc uşor, se mai poate proceda şi altfel. Creuzetul cu filtrul care conţine precipitatul se aşează drept, pe un triunghi cu şamotă, aşezat la rîndul său pe un trepied. Tinînd în mînă becul, se manevrează acesta astfel, încît vîrful flăcării să se găsească la 4-5 cm de fundul creuzetului, iar creuzetul să se încălzească uniform pe toată suprafaţa. Pentru aceasta trebuie ca vîrful flăcării să descrie sub creuzet un cerc cu diametrul de 2-3 cm. Creuzetul se încălzeşte astfel pînă ce filtrul cu precipitat s-a uscat şi s-a carbonizat complet (nu se mai degajă vapori din creuzet). Acum se înclină creuzetul şi se pune becul sub el cu o flacără mică, încît vîrful ei să atingă numai fundul creuzetului.

Se continuă încălzirea astfel, rotind din cînd în cînd creuzetul, pînă ce tot cărbunele filtrului şi cel depus pe pereţii interiori ai creuzetului a ars. Se aşează apoi creuzetul drept, se acoperă cu un capac încălzit în prealabil şi, mărind treptat flacăra becului, se continuă calcinarea la temperatura indicată la metoda de dezare. Mai departe se procedează aşa cum s-a arătat mai sus.

Precipitatele care se pot reduce în timpul arderii filtrului se filtrează dacă e posibil prin creuzete filtrante.

Acestea nu se calcinează direct pe flacără, ci după ce au fost așezate într-o capsulă mică de porțelan smălțuit.

Dacă nu se poate folosi un creuzet filtrant pentru astfel de precipitate, calcinarea lor se face după ce s-au uscat la etuvă, arzînd filtrul separat. Pentru aceasta, pîlnia cu filtrul ce conține precipitatul se acopere cu o hîrtie de filtru umezită, pentru a împiedica impurificarea precipitatului în timpul uscării. Marginile hîrtiei se îndoaie lipindu-se de pereții din afară ai pîlniei. Pîlnia astfel acoperită se introduce în etuvă, unde temperatura trebuie menținută între 70-110°C în funcție de natura precipitatului.

După uscare, se desface hîrtia de filtru care a servit la acoperire și se răstoarnă pîlnia pe o hîrtie lucioasă de culoare închisă (neagră sau albastră închis) pentru precipitatele de culoare deschisă și de culoare deschisă (albă sau galbenă) pentru precipitatele de culoare închisă. Se ridică pîlnia și se apasă ușor conul de filtru pentru a desprinde precipitatul. Precipitatul căzut pe hîrtia lucioasă se acopere cu pîlnia. Hîrtia cu urmele de precipitat rămase pe ea, se desface în semicerc și se îndoaie de 3-4 ori paralel cu marginea. Cu un cleşte de creuzete sau mai bine cu o pensetă de nichel se apucă sulul de hîrtie de partea care nu are precipitat, se aprinde hîrtia la celălalt capăt cu o flacără mică și se ține să ardă deasupra creuzetului. Bucata mică de hîrtie de filtru rămasă între vîrfurile cleștelui sau ale pensetei se poate arunca fără a produce vreo eroare. Dacă în creuzet cad bucăți de filtru nearse complet, se calcinează creuzetul pînă cînd hîrtia neagră se transformă în cenușă. E posibil ca în timpul arderii, o parte din precipitat să se reducă, iar la calcinare să nu se oxideze din nou la forma inițială. In asemenea ca-

zuri, după răcirea creuzetului, cenuşa din creuzet se tratează în funcţie de natura precipitatului, cu cîteva picături de acid concentrat (HCl, H_2SO_4, HNO_3 etc.) şi se încălzeşte uşor pentru a reface precipitatul şi a se evapora excesul de acid. După ce conţinutul creuzetului s-a uscat, se lasă să se răcească. Acum creuzetul se aşează pe o hîrtie lucioasă de aceeaşi culoare şi se aduce în creuzet tot precipitatul de pe hîrtia pe care a fost pus la început, măturîndu-l cu atenţie, cu ajutorul unei pensule mici sau al unei pene. Dacă în timpul acestei operaţii, cantităţi mici de precipitat au căzut pe hîrtia de sub creuzet, se aduc şi acestea în creuzet cu ajutorul pensulei sau al penei. Hîrtiile lucioase folosite nu trebuie să aibă zgîrieturi şi nici margini cu scame pentru a nu pierde din precipitat.

Precipitatul adus astfel cantitativ în creuzet se calcinează la temperatura indicată de metoda de dozare respectivă.

3. <u>Calculul rezultatului analizei gravimetrice.</u>

Precipitatele obţinute în analiza gravimetrică au o compoziţie cunoscută exact. Din masa precipitatelor şi din cea a substanţelor de analizat, se calculează conţinutul procentual al elementului, al ionului sau a substanţei care interesează. De exemplu, la dozarea SO_3 dintr-o substanţă sub formă de $BaSO_4$, din <u>a</u> grame substanţă de analizat se obţin <u>b</u> grame precipitat.

Dacă 233,42 g $BaSO_4$ conţine 80,06 g SO_3

<u>b</u> g precipitat obţinut x g SO_3

$$x = \frac{b \cdot 80,06}{233,42} \text{ g } SO_3$$ în substanţa de analizat luată în lucru

Dacă <u>a</u> g substanţă de analizat conţin x g SO_3

100 g substanţă de analizat conţin $\quad y$ g SO_3

$$y = SO_3\% = \frac{x \cdot 100}{a} = \frac{b}{a} \cdot \frac{80,06}{233,42} \cdot 100 = \frac{b}{a} \cdot f \cdot 100$$

Raportul $\frac{80,06}{233,42} = \frac{SO_3}{BaSO_4} = 0,3430$ se numeşte factor de transformare şi pentru o anumită formă de dozare şi o anumită formă de cîntărire, are valoarea constantă. Valorile factorilor de transformare precum şi ale logaritmilor lor sînt date în tabele (vezi Macarovici, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, Ed.tehnică, Bucureşti, 1959, p.284 şi următoarele).

Se vede din exemplul precedent, că factorul de transformare este un raport care la numitor are masa moleculară a formei de cîntărire (a precipitatului obţinut), iar la numărător masa corespunzătoare a formei de dozare (a elementului, ionului sau substanţei al cărui conţinut procentual trebuie determinat). Astfel la dozarea Mg sub formă de $Mg_2P_2O_7$, $f = \frac{2Mg}{Mg_2P_2O_7}$; la dozarea Al_2O_3 ca oxinat de Al, $f = \frac{Al_2O_3}{2Al(Ox)_3}$ etc.

Se observă că, dacă forma de dozare şi forma de cîntărire sînt aceleaşi, factorul de transformare este egal cu 1; aşa este cazul la dozarea Al_2O_3 sub formă de Al_2O_3, la dozarea SiO_2 sub formă de SiO_2 etc.

Rezultatele analizei gravimetrice se pot exprima în diferite feluri: în cazul substanţelor care conţin sulf, deşi forma de cîntărire este $BaSO_4$ rezultatul se poate exprima în procente de S, SO_2, SO_3, SO_4^{2-}, $S_2O_3^{2-}$. In acest caz factorii de transformare respectivi vor fi: $\frac{S}{BaSO_4}$, $\frac{SO_2}{BaSO_4}$, $\frac{SO_3}{BaSO_4}$, $\frac{SO_4}{BaSO_4}$, $\frac{S_2O_3}{2BaSO_4}$.

4. DETERMINAREA INDIRECTA, GRAVIMETRICA A UMIDITATII IN PRODUSE MINIERE NEMETALIFERE CU CONTINUT DE CARBONATI.

In substanţele solide, apa este legată în mod diferit:

1. Apa legată slab se poate îndepărta obişnuit prin încălzire la 100-130°C şi este reţinută de substanţa solidă prin adeziune, ocludere sau adsorbţie.

Apa reţinută prin adeziune se găseşte mai adesea în golurile mari ale substanţei, ca de exemplu în cazul umidităţii primare a mineralelor, pămînturilor şi a cărbunilor de pămînt. Ea poate fi îndepărtată prin uscarea în aer a substanţei sfărîmate. Apa reţinută prin adeziune se determină luînd din proba sfărîmată 1-2 kg, întinzînd-o pe o placă de cupru sau de porţelan şi cîntărind-o zilnic pînă ce masa ei devine constantă. Prin mărunţirea mai departe a acestei probe uscate în aer se prepară proba pentru analiză a cărei umiditate se determină imediat după pregătirea probei medii.

Apa reţinută prin ocludere, deşi slab legată, nu poate fi îndepărtată complet decît la temperaturi mai înalte (250°-350°C). Cel mai adesea această apă este conţinută în golurile din interiorul cristalelor mari de clorură de sodiu, azotat de potasiu etc.

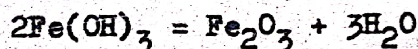
Apa adsorbită se îndepărtează de pe suprafaţa adsorbantului, de obicei prin uşoară încălzire (100-130°C). Indepărtarea apei reţinută în canalele şi capilarele microscopice sau submicroscopice necesită însă adesea o temperatură înaltă (600°C). Cel mai adesea apa de pe suprafaţa substanţelor este legată prin forţe chimice (chemosorbţie).

2. Apa legată puternic este cea legată chimic în reţeaua cristalină a substanţei solide şi, la încălzire, se elimină

discontinuu. Din această categorie face parte apa de cristalizare, apa de hidratare şi apa zeolitică.

Apa de cristalizare se găseşte în reţeaua cristalină a cristalelor într-un raport stoichiometric. Intre forţele de legătură ale unei aceleiaşi molecule hidratate, există deosebiri esenţiale. Din cele cinci molecule de apă ale $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ se pot îndepărta relativ uşor patru, prin încălzire la 120-140°C, în timp ce a cincea poate fi îndepărtată numai la 250-260°C. Este evident că această moleculă de apă este legată altfel decît celelalte patru.

Apa de hidratare este apa care nu se găseşte în substanţa respectivă ca molecule distincte, separate, ci ca elemente ale apei, ca de exemplu în H_3BO_3, $Mg(OH)_2$, NH_4NaHPO_4 etc.
Apa de hidratare poate fi îndepărtată la temperaturi relativ ridicate. Astfel, hidroxidul feric cedează apa la 700-800°C:



$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + 3H_2O$$

Apa zeolitică este apa care, deşi se găseşte în raport stoichiometric, ca şi cea de cristalizare sau de hidratare, nu se elimină discontinuu, ci în mod continuu, într-un interval mai mare de temperatură. Denumirea provine de la gruparea zeoliţilor, silicaţi naturali cum este natrolitul, $3SiO_2 \cdot Al_2O_3 \cdot Na_2O \cdot 2H_2O$. Probabil că în zeoliţi moleculele de apă nu au locuri fixe în constituţia reţelei cristaline, ci sînt interpuse în această reţea fără vreo orientare precisă. Apa zeolitică nu poate fi adesea îndepărtată complet decît la calcinare.

Apa legată slab, reţinută mecanic de substanţe, se numeşte şi apă higroscopică sau umiditate. Ea se determină întîi, pe o probă separată, deoarece este de cea mai mare importanţă la pregătirea probei pentru analiză.

In principiu, determinarea umidităţii constă în uscarea

probei mărunţită, la o temperatură determinată, un timp determinat şi cîntărirea ei după răcire la temperatura camerei, la adăpost de influenţa umidităţii atmosferice. Pentru diferitele materii prime şi produse industriale există norme în ce priveşte temperatura şi timpul de uscare, pentru determinarea umidităţii. La stabilirea unor astfel de norme se ţine seama de faptul că unele substanţe în timpul încălzirii se pot oxida datorită oxigenului din aer, se pot descompune, se pot volatiliza.

Modul de lucru.

Intr-o fiolă de cîntărire prevăzută cu capac şi adusă în prealabil la masă constantă prin încălzire la etuvă la 105 ± 5°C, se cîntăresc 10 g probă din materialul pentru analiză.

Fiola descoperită şi capacul respectiv se introduc în etuva încălzită la 105 ± 5°C şi se lasă timp de 2 ore.

După acest timp, fiola se acoperă cu capacul, se scoate din etuvă şi se introduce într-un exicator, în care se lasă să se răcească 30 minute.

Inainte de cîntărire se ridică capacul fiolei timp de o secundă pentru a se egala presiunea din interiorul fiolei cu presiunea atmosferică, apoi se acoperă şi se cîntăreşte.

Se repetă încălzirea la etuvă cîte o oră, procedînd ca mai sus, pînă la greutate constantă.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de umiditate se calculează cu relaţia:

$$\text{Umiditate \%} = \frac{a - b}{a} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de probă cîntărită pentru analiză (g),

b = masa probei după uscare (g).

Observaţie. Apa, legată diferit, din substanţele anorganice şi unele combinaţii organice (naturale sau sintetice) se poate diferenţia net prin analize termice (curbe ATG şi ATD) /vezi p. 332/.

5. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU.

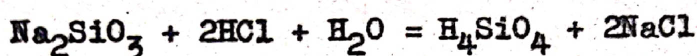
După oxigen, siliciul este unul din elementele cele mai răspîndite în scoarţa pămîntului (27,6%). De aceea el se găseşte în cantităţi mai mari sau mai mici în aproape toate materiile prime naturale, solide. De asemenea, el se găseşte şi în unele produse ale industriei metalurgice fie ca impuritate fie ca element de aliere.

Pentru determinarea conţinutului de bioxid de siliciu din materiile prime naturale sau din produsele industriale, acestea trebuie aduse în soluţie. Dacă bioxidul de siliciu se găseşte sub formă de silicat alcalin (de sodiu sau potasiu), iar ceilalţi componenţi ai produsului de analizat sînt solubili în apă, dizolvarea probei se face cu apă distilată (cazul sticlei solubile). Celelalte produse cu bioxid de siliciu chiar sub formă de silicaţi (silicaţii, cu excepţia celui de sodiu şi potasiu, sînt insolubili în apă) nu sînt solubile în apă. In funcţie de natura produsului analizat, aducerea în soluţie se poate efectua fie prin dezagregarea cu acizi (cînd componenţii produsului trec în soluţie, iar silicaţii se descompun eliberînd acid silicic) fie prin topire alcalină (cu NaOH, Na_2CO_3 , Na_2CO_3 + + K_2CO_3) fie prin topire alcalină oxidantă (Na_2CO_3 + KNO_3, Na_2O_2 etc).

5.1. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU DIN SILICATI SOLUBILI PRIN INSOLUBILIZARE CU ACID CLORHIDRIC

Metoda cea mai utilizată pentru determinarea bioxidului de siliciu din silicaţii solubili constă în precipitarea acidului silicic din soluţii puternic acide, deshidratarea sa parţială, filtrare, spălare, calcinare şi cîntărirea ca SiO_2.

La precipitarea cu acizi are loc reacţia:



$$Na_2SiO_3 + 2HCl + H_2O = H_4SiO_4 + 2NaCl$$

Acidul silicic monomer polimerizează, după reacţia generală:



$$nH_4SiO_4 = (H_2SiO_3)_n \cdot xH_2O + (n - x)H_2O$$

formînd acizi polisilicici, a căror moleculă poate fi ramificată, ciclică, mixtă. Grupele hidroxilice ale acizilor polisilicici pot lega un număr mare de molecule de apă, ceea ce conferă coloidului un caracter hidrofil. Prin aceasta, acidul silicic are tendinţa de a forma soluţii coloidale.

Dintr-o soluţie puternic acidă, o parte din acidul silicic se separă sub formă de gel, numai la evaporarea apei.

Prin simpla acidulare şi fierbere, acidul silicic nu precipită cantitativ. Dacă însă soluţia se evaporă la uscare şi reziduul se deshidratează timp mai îndelungat la 110-150°C, tendinţa spre peptizare scade în mare măsură. In timp ce gelul conţine 90% apă sau chiar mai mult, conţinutul de apă al acidului silicic deshidratat este sub 20%. Această cantitate de apă nu poate fi îndepărtată complet decît la temperaturi mai ridicate, ceea ce trebuie evitat deoarece ionii Fe^{3+} şi Al^{3+}, care se găsesc de obicei în substanţele naturale, trec în clorururi bazice greu solubile apoi. Pentru dizolvarea eventualelor săruri bazice formate chiar la 120°C, acidul silicic deshidratat la 120°C timp de 1-2 ore, se încălzeşte pe baie de apă

fierbinte cu 20 ml HCl 20% (1:2) timp de 10-30 minute, apoi soluția se diluează cu 100 ml apă fierbinte și se menține din nou 30 minute pe baie fierbinte.

Precipitatul se filtrează și se spală cu apă fierbinte.

Chiar în aceste condiții nu tot acidul silicic se separă. Soluția mai conține 1-5% din cantitatea de acid silicic. Cantitatea de acid silicic coloidal rămasă în soluție depinde de mersul deshidratării, de felul și cantitatea de cloruri însoțitoare și de cantitatea de acid silicic.

Filtratul trebuie din nou evaporat la uscare, deshidratat, tratat cu HCl și filtrat. După spălare, în acest de al doilea filtrat mai rămîne cel mult 0,3% din acidul silicic inițial.

O nouă prelucrare a celui de al doilea filtrat nu este indicată, deoarece este posibilă solubilizarea acidului silicic din vasele de lucru, ceea ce duce la erori în plus.

Pentru deshidratarea acidului silicic, în loc de HCl se poate utiliza $HClO_4$, care însă este mai puțin accesibil.

Precipitatele reunite de la cele două deshidratări se calcinează în stare umedă într-un creuzet de platină tarat, la o flacără mică pînă la arderea filtrului și apoi la temperatură de 1000-1100°C. După calcinare timp de o oră la 1000°C, precipitatul mai conține 0,5% apă iar la 1100°C, încă 0,2%. Aceste cantități de apă se pot îndepărta numai la temperaturi și mai ridicate, timp îndelungat.

Precipitatul calcinat un timp mai scurt la temperaturi sub 1000°C, după răcire este higroscopic. Calcinat la peste 1000°C un timp mai îndelungat pierde pe încetul higroscopicitatea. Precipitatul trebuie deci calcinat la peste 1000°C cel puțin 1 oră.

Produsul obținut după calcinare este impurificat adeseori

cu cantități variabile de oxizi de Fe^{3+}, Al^{3+}, Cu^{3+} etc , sulfați de Ba^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Pb^{2+}.

Cantitatea de bioxid de siliciu pur din produsul calcinat se determină prin evaporare cu HF, cu care SiO_2 formează SiF_4 volatilă:

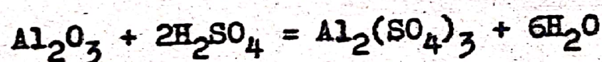


$$SiO_2 + 4HF \longrightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

și apoi calcinarea rezidului.

Diferența dintre masa produsului impur obținut după calcinare și a rezidului după evaporare cu HF și calcinare, corespunde cantității de SiO_2 din proba analizată.

Reacția de formare a SiF_4 are loc complet numai în prezența unui deshidratant. In mod obișnuit se folosește H_2SO_4 conc. Oxizii conținuți în produsul impur de la calcinare, sub acțiunea H_2SO_4 trec în sulfați, care însă la calcinare trec din nou în oxizi:



$$Al_2O_3 + 2H_2SO_4 = Al_2(SO_4)_3 + 6H_2O$$

Excepție fac sulfații alcalino-teroși care sînt stabili pînă la peste 1100°C.

Pentru a împiedica volatilizarea unor componente din produsul impur sub formă de fluoruri, acidul sulfuric se introduce în exces.

După volatilizarea SiO_2, calcinarea se conduce la o temperatură mai mică sau mai mare, în funcție de natura impurităților care îl însoțeau. O temperatură mai scăzută împiedică volatilizarea H_3PO_4 din eventualii fosfați, dar nu asigură descompunerea sulfaților în oxizi. Mai pot apărea erori datorită faptului că unele elemente în precipitatul impur se găsesc sub formă de silicați, iar după volatilizarea SiO_2 se găsesc sub formă de sulfați (Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}).

In consecință volatilizarea cu H_2SO_4 - HF introduce erori cu atît mai mici, cu cît acidul silicic brut este mai pur.

Modul de lucru.

Soluția de analizat cu un volum de aproximativ 50 ml și cu un conținut de 0,1-0,3 g SiO_2 se tratează, într-un pahar de 250 ml formă joasă sau într-o capsulă de porțelan, cu 25 ml HCl conc. și se evaporă pe baie de apă fierbinte pînă la uscare, avînd grijă să se mărunțească, cu o baghetă cu vîrful aplatizat, precipitatul gelatinos care se separă în ultima fază a evaporării. După evaporare, rezidul trebuie să fie pulverulent. Incălzirea și evaporarea se repetă încă de două ori cu cîte 3 ml HCl 1:1 și apoi rezidiul se menține pe baie pînă dispare mirosul de HCl. Paharul sau capsula se introduce în etuvă și se menține la 110-120°C cel puțin o oră. După răcire, rezidiul se tratează cu 20 ml HCl 1:2 și se încălzește pe baie de apă 10-20 minute.

Se filtrează într-un filtru cu pori mijlocii și se spală cu apă fierbinte prinzînd primele două ape de spălare la un loc cu filtratul. Apoi, colectînd apele de spălare în alt vas și aducînd precipitatul cantitativ pe filtru, se continuă spălarea pînă cînd filtratul nu mai are reacție acidă.

Pîlnia cu precipitat se acoperă cu o hîrtie de filtru umedă, îndoindu-i marginile peste buza pîlniei, și se păstrează.

Filtratul împreună cu primele două ape de spălare se evaporă din nou la uscare pe baie de apă fierbinte într-o capsulă de porțelan sau de platină pînă cînd rezidiul devine pulverulent și apoi pînă nu mai miroase a HCl. Se introduce în etuvă la 110-120°C timp de 1-2 ore, după răcire se tratează cu 20 ml HCl 1:2 și se încălzește pe baie de apă fierbinte 10-30 minute. Se tratează apoi cu 100 ml apă fierbinte și se lasă pe baie de

apă fierbinte încă 30 minute. Se filtrează într-un filtru cu pori mijlocii, cu diametru mai mic decît cel folosit la prima filtrare. Se spală cu apă fierbinte, aducînd precipitatul cantitativ pe filtru. Particulele de precipitat care rămîn eventual pe pereţii vasului se aduc pe filtru cu o bucăţică de hîrtie de filtru. Se continuă spălarea pînă cînd filtratul nu mai are reacţie acidă.

Cele două filtre cu precipitat se aduc într-un creuzet de porţelan sau platină, adus la greutate constantă. Se încălzeşte cu atenţie pînă la uscarea şi arderea completă a filtrului. Se calcinează apoi o oră la 1000-1100°C, se răceşte şi se cîntăreşte. Se calcinează din nou 15 minute la aceeaşi temperatură, se răceşte şi se cîntăreşte pentru a verifica dacă s-a ajuns la greutate constantă.

Calculul rezultatelor.

Procentul de SiO_2 din silicatul analizat se calculează cu relaţia:

$$SiO_2\ \% = \frac{b}{a} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de silicat din soluţia luată în lucru (g),

b = cantitatea de SiO_2 obţinută (g).

Observaţie. Intrucît silicaţii solubili nu conţin alte elemente în cantităţi apreciabile (în afară de sodiu sau potasiu) precipitatul de SiO_2 obţinut este suficient de pur şi deci nu mai este necesar să se volatilizeze SiO_2 prin tratare cu $HF + H_2SO_4$.

5.2. DETERMINAREA BIOXIDULUI DE SILICIU PRIN PRECIPITARE CU GELATINA

Acidul silicic pus în libertate cu acid clorhidric din soluții de silicat, este un coloid cu sarcină negativă, care poate fi precipitat ușor cu o soluție a unui coloid încărcat pozitiv, în particular gelatina. Un avantaj al acestei metode constă în aceea că nu mai este necesară evaporarea soluției și că, la o anumită concentrație în acid și în săruri, precipitarea acidului silicic este practic cantitativă. Soluția de analizat trebuie să conțină cel puțin 20% HCl. Dacă ea conține o cantitate mai mare de cloruri de Al^{3+}, Fe^{3+} sau ale elementelor alcalino-teroase, concentrația în acid poate fi și mai mică (10%).

Soluția de gelatină conține 1,5 g gelatină în 100 ml apă. Dizolvarea se face la 90°C. O soluție mai concentrată, la rece devine gelatinoasă. Soluția este utilizabilă cel mult 8 zile de la preparare, dar este mai bine să se utilizeze proaspăt preparată. Precipitarea unui gram de acid silicic necesită 0,1 g gelatină, respectiv aproximativ 8 ml soluție 1,5%.

Modul de lucru.

Soluția de analizat cu un volum de aproximativ 50 ml și cu un conținut de 0,1-0,3g bioxid de siliciu și 20% HCl liber, se fierbe 10 minute, se lasă să se răcească la 60°C, se tratează cu 2-5 ml HCl conc. și apoi, picătură cu picătură și agitînd continuu, se adaugă soluția de gelatină. Se agită aproximativ 1-2 minute și se observă, după 30 secunde, dacă stratul de lichid de sub suprafața soluției este limpede. Dacă nu, se mai introduce soluție de gelatină. După 5 minute se diluează cu un volum egal de apă fierbinte și se filtrează printr-un filtru cu pori mijlocii. Se aduce precipitatul cantitativ pe

filtru şi se spală cu apă fierbinte pînă cînd în filtrat nu se mai poate pune în evidenţă ionul Cl^- (proba cu $AgNO_3$).

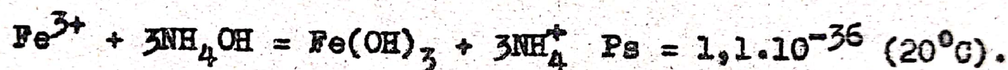
Analiza se continuă apoi ca la determinările anterioare.

<u>Calculul rezultatelor</u>.

Conţinutul procentual de SiO_2 din proba analizată se calculează ca la determinările precedente.

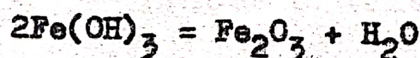
6. DOZAREA GRAVIMETRICA A FIERULUI IN SARURILE SOLUBILE PRIN PRECIPITARE CA $Fe(OH)_3$ SI CINTARIRE CA Fe_2O_3.

Metoda de determinare gravimetrică a fierului sub formă de Fe_2O_3 se bazează pe precipitarea ionului Fe^{3+} sub formă de $Fe(OH)_3$, precipitat gelatinos roşu-brun, utilizînd ca reactiv NH_4OH, după reacţia:



$$Fe^{3+} + 3NH_4OH = Fe(OH)_3 + 3NH_4^+ \quad Ps = 1,1.10^{-36}\ (20^oC).$$

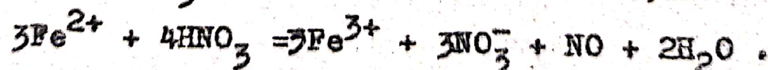
Precipitatul se filtrează, se spală, se usucă şi se calcinează. Prin calcinare $Fe(OH)_3$ se transformă în Fe_2O_3, după reacţia:



$$2Fe(OH)_3 = Fe_2O_3 + H_2O$$

care se cîntăreşte.

Ionii de Fe^{2+} trebuie oxidaţi în prealabil la Fe^{3+}, deoarece ionii Fe^{2+} nu precipită cantitativ cu NH_4OH. Oxidarea se poate face cu HNO_3 conc. cînd are loc reacţia:



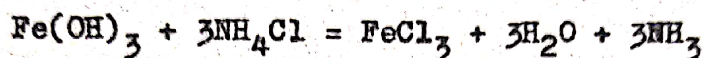
$$3Fe^{2+} + 4HNO_3 = 3Fe^{3+} + 3NO_3^- + NO + 2H_2O .$$

Mai pot fi utilizate ca oxidanţi şi alte substanţe ca de exemplu H_2O_2 sau apa de brom, care însă trebuie îndepărtate complet din soluţie înainte de precipitare.

Pentru prevenirea formării sistemelor coloidale şi pentru coagularea rapidă, cu formarea de precipitat amorf, precum şi pentru a evita obţinerea unor rezultate mai mari, datorită

adsorbției ionilor străini din soluția de analizat, se adaugă NH_4NO_3 sau, mai puțin recomandabil, NH_4Cl. In același scop, precipitarea se efectuează la cald (75^o-90^oC).

Dacă precipitarea $Fe(OH)_3$ a fost condusă în prezența ionilor Cl^-, aceștia trebuie îndepărtați complet prin spălare, deoarece în timpul calcinării are loc reacția:



$$Fe(OH)_3 + 3NH_4Cl = FeCl_3 + 3H_2O + 3NH_3$$

cu formarea $FeCl_3$ volatile, care ar duce la pierderi de Fe^{3+}.

In cazul utilizării HNO_3 pentru oxidarea Fe^{2+} la Fe^{3+}, nu mai este necesar să se introducă NH_4NO_3, deoarece excesul de HNO_3 reacționează cu NH_4OH adăugat, formînd electrolitul NH_4NO_3.

O serie de ioni jenează determinarea:

ionii Al^{3+}, Cr^{3+}, Ti^{4+}, și Zr^{4+} precipită cu hidroxidul de amoniu odată cu $Fe(OH)_3$;

ionii PO_4^{3-}, AsO_4^{3-}, VO_3^- și SiO_3^{2-} precipită sub formă de săruri de fier, la neutralizarea soluției, în timpul adăugării hidroxidului de amoniu;

acizii tartric, citric și multe combinații organice cu grupe hidroxilice precum și ionii CN^-, F^- împiedică precipitarea hidroxidului de fier, deoarece formează combinații complexe stabile cu ionul Fe^{3+}.

Ionii jenați se îndepărtează prin metode corespunzătoare, înaintea precipitării ionului Fe^{3+}.

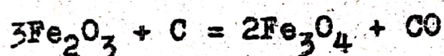
Ionii Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Ca^{2+} etc, deși nu precipită cu hidroxidul de amoniu, coprecipită cu $Fe(OH)_3$ dacă sînt prezenți în cantități mari. De aceea precipitarea trebuie efectuată în absența cantităților mari de asemenea ioni, sau, după precipitare și spălarea precipitatului, acesta se dizolvă și se reprecipită $Fe(OH)_3$.

Reacția de precipitare a $Fe(OH)_3$ începe în mediu acid la

pH = 2-3 şi la temperatura de 75-90°C şi este cantitativă în mediu slab alcalin la pH = 7-9. De aceea excesul de reactiv, poate fi foarte mic.

Nu se recomandă să se utilizeze ca reactiv la precipitarea $Fe(OH)_3$, hidroxizii alcalini NaOH, KOH, deoarece precipitatul de $Fe(OH)_3$ reţine hidroxizii alcalini, obţinîndu-se rezultate mai mari.

In timpul calcinării trebuie să se evite trecerea parţială a Fe_2O_3 în oxid de fier redus datorită cărbunelui provenit din hîrtia de filtru, după reacţia:



$$3Fe_2O_3 + C = 2Fe_3O_4 + CO$$

Oxidul feroferic (Fe_3O_4) se obţine şi dacă calcinarea se face la o temperatură peste 1100°C.

Pentru a trece din nou Fe_3O_4 în Fe_2O_3, după răcirea creuzetului cu oxizi ($Fe_2O_3 + Fe_3O_4$), se adaugă o picătură de HNO_3 şi se încălzeşte creuzetul cu precauţie la flacăra de gaz, pînă ce excesul de acid azotic se îndepărtează, apoi se calcinează la 850°-1000°C. Cu acidul azotic are loc reacţia:



$$2Fe_3O_4 + 2HNO_3 = 3Fe_2O_3 + H_2O + 2NO_2$$

Modul de lucru.

Soluţia probei de analizat cu un volum de 25-30 ml şi cu un conţinut de fier de 0,1-0,15 g se tratează cu un ml de HNO_3 conc. şi se încălzeşte cu grijă la fierbere timp de 5-10 minute, se diluează pînă la aproximativ 100 ml cu apă distilată şi se încălzeşte la 75°-90°C.

La soluţia fierbinte se adaugă sub agitare, soluţie de NH_4OH 10% pînă cînd soluţia din pahar miroase slab a amoniac.

După depunerea precipitatului, soluţia fierbinte se filtreaza prin filtru cantitativ cu pori mari lăsînd pe cît posi-

bil precipitatul în pahar.

Se spală precipitatul în pahar de 4-5 ori cu o soluţie fierbinte de NH_4NO_3 2% căreia în prealabil i s-a adăugat soluţie de NH_4OH pînă la miros slab de amoniac.

Se aduce apoi precipitatul cantitativ pe filtru. Cantităţile mici de precipitat de pe pereţii paharului, care nu se pot antrena cu apă, se aduc pe filtru cu ajutorul unei bucăţi mici de hîrtie de filtru înfăşurată pe capătul unei baghete de sticlă şi apoi umezită. Această hîrtie de filtru se aduce apoi peste restul de precipitat din filtru.

Se continuă spălarea precipitatului pe filtru pînă cînd au fost îndepărtaţi complet ionii de Cl^- (proba cu $AgNO_3$ efectuată asupra a 10-15 picături de filtrat, acidulat cu HNO_3).

Filtrul cu precipitatul spălat se usucă la etuvă şi se introduce într-un creuzet cîntărit, adus la greutate constantă.

La început se încălzeşte creuzetul la o temperatură cît mai joasă pentru arderea filtrului şi apoi se calcinează la temperatura de 850°-1000°C. După răcire în exicator, se cîntăreşte.

Se repetă calcinarea, răcirea în exicator şi cîntărirea, pînă la greutate constantă.

Calculul rezultatelor analizei.

Conţinutul procentual de fier din proba analizată se calculează cu relaţia:

$$Fe\ \% = \frac{b}{a} \cdot 0,6994 \cdot 100$$

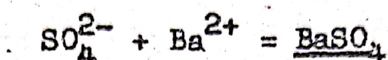
în care:

a = cantitatea de substanţă luată în analiză (g)

b = cantitatea de Fe_2O_3 obţinut (g).

7.1. DOZAREA GRAVIMETRICA A SO_4^{2-} DIN SULFATI SOLUBILI, SUB FORMA DE $BaSO_4$.

Dozarea gravimetrică a ionului SO_4^{2-} se bazează pe reacția de precipitare:



$$SO_4^{2-} + Ba^{2+} = \underline{BaSO_4}$$

Se obține $BaSO_4$, precipitat alb, cristalin, grăunțos cu $P_s = 1,2.10^{-10}$, care se filtrează, se calcinează și se cîntărește ca $BaSO_4$.

Pentru a se obține un precipitat cît mai pur, este necesar ca precipitarea să se efectueze în soluție clorhidrică, cu pH-ul sub 2 și la o temperatură apropiată de temperatura de fierbere.

Unii ioni, ca de exemplu SiO_3^{2-}, WO_4^{2-} precipită în soluții acide, sub formă de acizi. Ionii Fe^{3+}, Al^{3+}, Cr^{3+}, MnO_4^- etc, coprecipită cu $BaSO_4$ dacă sînt în concentrație mare. Ionii NO_3^- și ClO_3^- măresc solubilitatea $BaSO_4$. Ionul CrO_4^{2-} precipită și el, odată cu $BaSO_4$, sub formă de $BaCrO_4$.

Toți acești ioni trebuie îndepărtați din soluție înainte de precipitarea ionului SO_4^{2-}.

Din produsul de solubilitate al $BaSO_4$, rezultă că solubilitatea acestui precipitat este destul de mică: în 100 ml apă distilată se dizolvă 0,25 mg $BaSO_4$. Dar solubilitatea precipitatului crește de zeci de ori în prezența acidului clorhidric, a unor ioni străini ca: NO_3^-, ClO_3^-, Fe^{3+}, precum și prin ridicarea temperaturii. Pentru micșorarea solubilității precipitatului, se introduce un exces de reactiv de precipitare (de obicei soluție $BaCl_2$) egal cu 10-50% din cantitatea necesară pentru reacția stoichiometrică.

Pentru a se obține un precipitat cu cristali mari, pre-

cipitarea se execută cu o soluţie de reactiv diluată (aproximativ 0,1 N), reactivul se introduce cu picătura şi se agită energic cu bagheta de sticlă după adăugarea fiecărei picături de reactiv. Din acest motiv, operaţia de precipitare trebuie să dureze cel puţin 10-15 minute. Excesul de reactiv necesar se poate introduce mai repede.

Precipitatul de $BaSO_4$ fiind cristalin şi grăunţos, este necesar să se lase să stea 2-3 ore pe baie de apă fierbinte, agitînd soluţia din timp în timp. In acest interval are loc dizolvarea cristalelor mici şi creşterea celor mari, ceea ce uşurează filtrarea şi spălarea precipitatului şi micşorează cantitatea de precipitat ce se dizolvă în timpul spălării lui. Tot în acest timp are loc şi depunerea pe suprafaţa cristalelor a $BaSO_4$ din soluţie, deoarece $BaSO_4$ formează uşor soluţii suprasaturate.

Pentru a micşora pierderile de $BaSO_4$, filtrarea se efectuează după răcirea soluţiei pînă la temperatura camerei.

Filtrarea se efectuează într-un filtru cu porii fini (bandă albastră) potrivit pentru precipitatele cristaline grăunţoase.

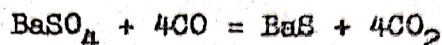
De solubilitatea precipitatului de $BaSO_4$ trebuie să se ţină seama şi la spălarea precipitatului. Pentru a avea pierderi minime de $BaSO_4$ spălarea se efectuează cu apă rece (eventual acidulată slab cu HCl). Volumul total al apei de spălare nu trebuie să depăşească 200 ml. După 4-5 spălări se verifică existenţa, în ultima apă de spălare, a ionilor Cl^- sau Ba^{2+}, culegînd 1-2 ml apă de spălare care se scurge din pîlnie şi tratînd-o cu 1-2 picături de soluţie de $AgNO_3$, respectiv H_2SO_4.

In timpul arderii hîrtiei de filtru, la începutul calcinării precipitatului, poate avea loc reducerea parţială a

$BaSO_4$ cu cărbunele provenit din carbonizarea hîrtiei de filtru sau cu CO provenit din arderea incompletă a cărbunelui, după reacţiile:



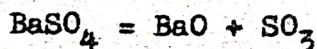
$$BaSO_4 + 2C = BaS + 2CO_2$$



$$BaSO_4 + 4CO = BaS + 4CO_2$$

Pentru a evita aceste reacţii, carbonizarea hîrtiei de filtru şi arderea cărbunelui rezultat trebuie să se efectueze la o temperatură cît mai joasă (fundul creuzetului să fie roşu închis, de abia vizibil) şi cu creuzetul înclinat pentru a asigura accesul aerului necesar arderii cărbunelui.

Dacă temperatura de calcinare (după arderea filtrului) depăşeşte 800°C poate avea loc disocierea termică parţială a $BaSO_4$, după reacţia:



$$BaSO_4 = BaO + SO_3$$

ceea ce, evident, duce la micşorarea rezultatelor.

Pentru a trece din nou, atît BaS cît şi BaO, în $BaSO_4$, unii autori recomandă tratarea precipitatului răcit, în creuzet, cu 2-3 picături de H_2SO_4 conc., evaporarea cu atenţie a excesului de acid şi apoi calcinarea precipitatului. Chiar şi în acest caz, rezultatele obţinute pot fi eronate, dacă nu se lucrează cu extrem de multă atenţie. De aceea este mai recomandabil să se conducă corect calcinarea precipitatului, pentru ca reacţiile menţionate mai sus să nu poată avea loc.

Modul de lucru.

Soluţia probei de analizat cu volumul de aproximativ 100 ml şi cu un conţinut de 0,15-0,20 g SO_4^{2-} se tratează cu 5 ml soluţie 2 N de HCl, se încălzeşte la fierbere şi se precipită cu o soluţie fierbinte, 0,1 N de $BaCl_2$ (50 ml).

Îndată după depunerea precipitatului se încearcă dacă

precipitarea a fost completă, introducînd în soluția limpede, pe baghetă, 2-3 picături de reactiv de precipitare. Dacă se formează o tulbureală, se continuă precipitarea cu încă 10-20 ml soluție de reactiv.

Se lasă pe baie de apă fierbinte timp de 2-3 ore, agitînd soluția din cînd în cînd.

Se lasă să se răcească și, fără să se tulbure soluția, se filtrează printr-o hîrtie de filtru cu pori fini, trecînd pe filtru numai soluția de deasupra precipitatului. Precipitatul se spală de 3-4 ori în pahar, cu cîte 10-15 ml apă distilată rece, aducînd apele de spălare pe filtru. Apoi se aduce precipitatul cantitativ pe filtru; cristalii de $BaSO_4$ care eventual aderă la pereții paharului se desprind cu partea de cauciuc a baghetei de sticlă sau cu o bucată de filtru înfășurată pe vîrful baghetei, care apoi se aduce tot în filtru. Dacă este necesar, se continuă spălarea cu apă distilată rece pe filtru pînă cînd proba pentru ionii Cl^- sau Ba^{2+} este negativă.

Se usucă la etuvă, apoi se calcinează în creuzet tarat, la început la o temperatură cît mai scăzută pentru carbonizarea hîrtiei de filtru, apoi creuzetul se înclină și se continuă calcinarea, de asemenea la o temperatură cît mai scăzută, pînă ce tot cărbunele de la hîrtia de filtru a ars și precipitatul rămîne alb. Se așează apoi creuzetul drept și se continuă calcinarea încă 25-30 minute la o temperatură de aproximativ 800°C, după care se lasă să se răcească în exicator și se cîntărește. Se repetă calcinarea 10-15 minute, răcirea în exicator și cîntărirea pînă la greutate constantă.

Calculul rezultatului.

Conținutul procentual de SO_3 din proba analizată se calculează cu relația:

$$SO_3\ \% = \frac{b}{a} \cdot \frac{SO_3}{BaSO_4} \cdot 100$$

în care:

a = cantitatea de probă luată în lucru (g)

b = cantitatea de $BaSO_4$ obținută (g)

$$\frac{SO_3}{BaSO_4} = 0{,}3429$$

Observații. In cazul cînd conținutul de SO_4^{2-} al probei analizate nu se cunoaște nici măcar cu aproximație, precipitarea se efectuează cu aproximativ 10 ml soluție 0,1 N $BaCl_2$. După depunerea precipitatului, se încearcă cu 2-3 picături de soluție de reactiv introduse pe baghetă și dacă nu mai apare o tulbureală, precipitarea se consideră terminată. Dacă însă apare o tulbureală se mai introduc 5 ml reactiv de precipitare, se așteaptă ca precipitatul să se depună din nou și se încearcă din nou cu 2-3 picături dacă precipitarea a fost completă. Incercările se repetă pînă ce o asemenea încercare nu mai produce nici o tulbureală în soluția limpede de deasupra precipitatului. Apoi se continuă analiza ca mai sus.

Dacă conținutul de ioni SO_4^{2-} din proba analizată este foarte mic, filtrarea se efectuează a doua zi după precipitare.

In mod analog se determină sulful din compușii în care se găsește în diferite stări de oxidare (S^{2-}, SO_3^{2-} etc.) după aducerea convenabilă a substanței de analizat în soluție și oxidarea sulfului la i[illegible]$_4^{2-}$ (vezi referatele următoare).

7.2. DETERMINAREA SULFULUI IN MINEREURI SI CONCENTRATE DE PLUMB, CUPRU, ZINC SI PIRITA

Sulful este trecut în SO_4^{2-} prin dezagregare acidă cu amestec Lunge (3 părți soluție HNO_3, d = 1,40 și 1 parte soluție HCl,

d = 1,19). După separarea hidroxizilor din grupa hidroxidului de amoniu prin precipitare cu hidroxid de amoniu, ionul SO_4^{2-} format se precipită în mediu acid cu clorură de bariu și se dozează gravimetric.

Modul de lucru.

In funcție de conținutul de sulf din probă, se cîntăresc 0,25-2 g probă mărunțită. Proba se aduce într-un pahar de 400 ml, se umectează cu puțină apă, apoi se adaugă 20 ml amestec oxidant (vezi mai sus) și se acoperă paharul cu o sticlă de ceas. După terminarea degajării abundente de vapori nitroși,se adaugă 2-3 picături brom. Se acoperă paharul și se lasă în repaos circa o oră apoi se încălzește pe baie de nisip pînă la fierbere. Dacă se separă sulf se mai adaugă 2-3 picături de brom și se repetă încălzirea pînă la completa oxidare a sulfului.

Se ridică sticla de ceas,se spală cu puțină apă deasupra paharului, apoi conținutul acestuia se evaporă la uscare pe o baie de apă fierbinte (pe baie de nisip o parte din SO_3 s-ar putea pierde).

Se răcește, se tratează cu 5 ml HCl conc. și se evaporă din nou la uscare. Se repetă această operație încă de două ori. După ultima uscare și după dispariția mirosului de HCl, se introduce paharul într-o etuvă electrică la $120° \pm 5°C$ și se menține timp de două ore. După răcire, la rezidul obținut se adaugă 5 ml HCl conc., se lasă paharul să stea acoperit timp de 10 minute, apoi se adaugă 100 ml apă fierbinte și se încălzește la fierbere.

Se precipită fierul cu hidroxid de amoniu (1:1), adăugat în mic exces, se lasă pe baia de apă fierbinte 10-15 minute sau se fierbe 2-3 minute pentru precipitare. După depunerea

precipitatului, se filtrează soluția limpede prin decantare printr-o hîrtie de filtru cu pori mari. Se spală precipitatul de două ori, în pahar, cu apă fierbinte, adăugînd apele de spălare în filtratul inițial. Soluția obținută, conținînd sulful din probă sub formă de SO_4^{2-}, se păstrează.

Precipitatul de pe filtru se aduce în același pahar, în care a fost obținut și se dizolvă cu 10-15 ml soluție HCl (1:1). Se adaugă 100 ml apă și se repetă precipitarea și filtrarea ca mai sus, culegîndu-se filtratul și apele de spălare în același vas care conține filtratul obținut anterior.

Soluției totale i se adaugă 2 picături soluție metiloranj (0,1%), se încălzește și se tratează cu acid clorhidric conc. picătură cu picătură pînă la neutralizare și apoi 1 ml în exces, continuîndu-se încălzirea pînă la fierbere.

In soluția fierbinte se precipită ionul SO_4^{2-} cu 30 ml soluție 10% de $BaCl_2$ încălzită la fierbere. Analiza se continuă mai departe ca la determinarea precedentă.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de sulf din proba analizată se calculează cu relația:

$$S\ \% = \frac{b}{a} \cdot 13,74$$

în care:

a = cantitatea de probă luată în lucru (g)

b = cantitatea de $BaSO_4$ obținută (g)

7.3. DETERMINAREA GRAVIMETRICA A SULFULUI IN COMPUSI ORGANICI GREU VOLATILI

Metoda se bazează pe oxidarea substanței organice în condiții în care sulful legat este oxidat la ion sulfuric. Prin

oxidare substanța organică se distruge. Drept oxidanți se utilizează azotatul de potasiu, acidul azotic, peroxidul de sodiu etc. Ionul sulfuric format se determină gravimetric.

Metoda este aplicabilă la analiza tuturor combinațiilor organice greu volatile, care conțin sulf.

Modul de lucru.

Intr-o capsulă de argint sau de nichel se topesc 8 g KCH și 1 g KNO_3, adăugînd puțină apă distilată. Pentru aceasta, capsula se așează în deschizătura unei foi de azbest, așezată pe inelul stativului (sau pe un trepied) și se topește cu grijă conținutul capsulei la flăcăra unui bec (se poartă obligator ochelari de protecție).

După topire se lasă masa să se răcească, se adaugă 0,2-0,5 g din proba de analizat bine majorată și se topește din nou. Se amestecă masa cu o spatulă de argint sau de nichel și se intensifică încălzirea treptat (pentru a evita împroșcarea masei) pînă cînd masa devine albă. Dacă masa nu devină albă, se mai adaugă puțin azotat de potasiu, fin pulverizat.

După terminarea procesului de oxidare, se lasă masa din capsulă să se răcească și se dizolvă în 30-40 ml apă fierbinte. Se scurge soluția într-un pahar și se clătește capsula cu apă, aducîndu-se apele de spălare în același pahar. Soluția obținută se acidulează cu acid clorhidric conc. pînă la roz față de metiloranj, se adaugă 1 ml în exces și se analizează mai departe ca la determinarea gravimetrică a ionului SO_4^{2-} în sulfați solubili. Dacă la acidularea soluției cu HCl apare un precipitat de AgCl, în cazul cînd s-a folosit capsulă sau spatulă de argint, soluția se filtrează înainte de a continua analiza.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de sulf total în substanţă organică analizată, se calculează cu relaţia:

$$S\ \% = \frac{b}{a} \cdot 13{,}73$$

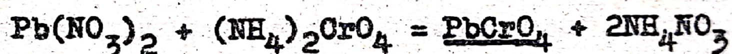
în care:

a = cantitatea de probă cîntărită (g)

b = cantitatea de $BaSO_4$ obţinută (g).

8. DETERMINAREA PLUMBULUI IN SARURILE SALE SOLUBILE, SUB FORMA DE CROMAT DE PLUMB ($PbCrO_4$)

Metoda se bazează pe reacţia dintre ionul Pb^{2+} şi ionul CrO_4^{2-}, cu formarea cromatului de plumb ($PbCrO_4$), precipitat galben, care se filtrează, se spală, se usucă şi se cîntăreşte. Are loc reacţia:



$$Pb(NO_3)_2 + (NH_4)_2CrO_4 = \underline{PbCrO_4} + 2NH_4NO_3$$

Solubilitatea cromatului de plumb este destul de mică: la 20°C produsul de solubilitate al său este $2 \cdot 10^{-14}$.

Precipitatul este dens, stabil şi uşor de filtrat.

In soluţie puternic acidă (pH=1) este solubil; la o concentraţie mai mică în ioni H^+ (pH = 4,5) adsoarbe puţin cromat; în soluţie puternic alcalină (pH = 11) precipitatul este roşu, ca urmare a formării de cromat bazic, iar la concentraţii foarte mari în ioni OH^- se dizolvă. De aceea domeniul optim de formare cantitativă a precipitatului pur este cuprins între pH 1 şi 4,5 (soluţie acidulată cu acid acetic sau conţinînd tampon acetic).

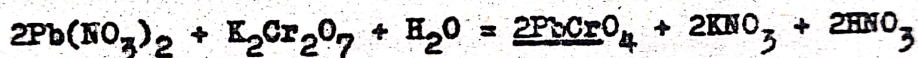
In prezenţa ionilor Cl^- coprecipitată şi $PbCl_2$ şi de aceea se recomandă precipitarea din soluţii care nu conţin

acest ion (azotice sau acetice).

Deoarece în aceleași condiții mulți alți ioni (Ag^{+}, Hg^{2+}, Ba^{2+} etc) dau precipitate cu ionul CrO_4^{2-}, metoda nu este specifică. Importanța sa practică stă în aceea că, pe de o parte determinarea este rapidă, iar pe de altă parte, că precipitatul de $PbCrO_4$ se obține direct din soluții de sulfat de plumb în acetat de amoniu. In acest ultim caz, precipitatul adsoarbe cantități mici de reactiv de precipitare, datorită valorii nepotrivite a pH-ului (aproximativ 7) și rezultatele sînt cu 0,5% mai mari.

Cromatul de Pb este stabil pînă la 680°C, după care se descompune.

Ca reactiv de precipitare se poate folosi și o soluție 5% $K_2Cr_2O_7$:



$$2Pb(NO_3)_2 + K_2Cr_2O_7 + H_2O = \underline{2PbCrO_4} + 2KNO_3 + 2HNO_3$$

In timpul precipitării are loc eliberarea de ioni de H^{+} și de aceea trebuie să se lucreze în prezență de 0,2-0,3 g acetat de sodiu sau acetat de amoniu. Dar în acest caz, precipitatul adsoarbe puțin reactiv și rezultatele sînt cu 0,5% mai mari.

Modul de lucru.

Soluția aproape neutră a probei de analizat cu un volum de aproximativ 100 ml și conținînd 0,1-0,3 g plumb sub formă de azotat sau acetat, se tratează cu 2-5 ml soluție 2 N de acid acetic, se încălzește la fierbere și se precipită cu o soluție 3% de cromat de amoniu, adăugat picătură cu picătură, în cantitate de două ori mai mare decît cea necesară stoichiometric.

Soluția cu precipitat se fierbe 10 minute, timp în care precipitatul galben trece în forma slab portocalie, ușor de

filtrat.

Se lasă apoi să stea 2 ore. In acest timp precipitatul se depune şi soluţia rămîne limpede şi galbenă, datorită excesului de reactiv de precipitare.

Se filtrează prin creuzet filtrant cu pori fini (G_3 sau G_4), se spală cu 50 ml soluţie 0,3% de $(NH_4)_2CrO_4$ şi apoi cu 20 ml apă distilată.

Se usucă 2 ore la 120°-140°C.

După răcire (30 minute) se cîntăreşte.

Calculul rezultatelor.

Conţinutul procentual de plumb din proba analizată se calculează cu relaţia:

$$Pb\ \% = \frac{b}{a} \cdot 0,64108.100 \text{ în care:}$$

a = cantitatea de probă din soluţia luată în lucru (g)

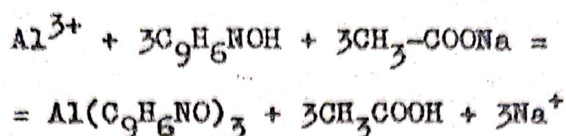
b = cantitatea de $PbCrO_4$ obţinută (g).

9. DETERMINAREA ALUMINIULUI CA OXICHINOLINAT

Aluminiul se poate determina prin precipitare cu hidroxid de amoniu şi cîntărire ca Al_2O_3, aşa cum se determină şi fierul.

Precipitarea sub formă de oxichinolinat, în anumite condiţii de lucru, permite separarea aluminiului de alţi ioni dintre care F^-, PO_4^{3-}, Fe^{3+}, Ti^{4+} etc. In afară de aceasta, precipitatul de oxichinolinat de aluminiu este cristalin, ceea ce uşurează mult filtrarea şi spălarea, micşorează posibilitatea impurificării lui cu substanţe străine din soluţie şi permite filtrarea prin creuzet filtrant, deci fără să fie necesară calcinarea.

In timpul precipătării are loc reacţia:



$$Al^{3+} + 3C_9H_6NOH + 3CH_3\text{-}COONa =$$
$$= Al(C_9H_6NO)_3 + 3CH_3COOH + 3Na^+$$

Oxichinolinatul de aluminiu are produsul de solubilitate $P_s = 1,03.10^{-29}$ ceea ce corespunde la aproximativ 6.10^{-7} g aluminiu într-un litru de soluție saturată. Totuși solubilitatea precipitatului crește mult în soluții de acizi minerali și chiar în soluții concentrate de acid acetic.

Precipitarea este completă în soluții cu $pH > 5$.

Ca reactiv de precipitare se folosește o soluție de oxichinolină în acid acetic.

Excesul de reactiv nu trebuie să fie prea mare, deoarece oxichinolina se dizolvă greu în apă și poate mări masa precipitatului. Pentru îndepărtarea excesului (moderat) de oxichinolină, precipitatul se spală de 2-3 ori cu apă fierbinte.

Intrucît precipitatul corespunde formulei chimice (vezi reacția) și este stabil la încălzire pînă la 130°C, forma de cîntărire este oxichinolinatul de aluminiu, deși există posibilitatea calcinării și cîntăririi sub formă de Al_2O_3.

Dacă nu se iau măsuri speciale, cationii Mg^{2+}, Ag^+, Cu^{2+}, Pb^{2+}, Bi^{3+}, Zn^{2+}, Fe^{3+}, Ti^{4+}, Mn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+} ş.a. precipită cu oxichinolina din soluții acetice, amoniacale sau puternic alcaline.

Anionii PO_4^{3-}, BO_3^{3-}, AsO_4^{3-}, F^- ş.a. interferează, deoarece formează precipitate cu ionul Al^{3+} la neutralizarea soluției.

In prezența ionului tartric și a altor substanțe organice, care formează complecși cu ionul Al^{3+}, precipitarea nu are loc.

De aceea este necesar ca, înainte de precipitare, toți ionii care interferă să fie îndepărtați din soluție.

Modul de lucru.

Soluția probei de analizat (din care au fost îndepărtați ionii care interferă, cu un conținut de 0,01-0,05 g aluminiu și, pe cît posibil, fără acizi liberi) se tratează cu o soluție acetică de 3-4% oxichinolină. Pentru precipitarea a 0,01 g aluminiu sînt necesare aproximativ 0,16 g oxichinolină, adică 4 ml soluție 4%. Pentru precipitarea completă trebuie să se ia 5-6 ml soluție 4% oxichinolină pentru 0,01 g aluminiu.

După introducerea reactivului, soluția se diluează la 100-150 ml, se încălzește la fierbere și se tratează cu soluție 2 N de acetat de amoniu sau de sodiu, agitînd continuu, pînă cînd nu se mai formează precipitat gălbui de oxichinolinat de aluminiu. Se lasă 1-2 minute pentru ca precipitatul să devină cristalin, apoi se adaugă încă cîte 10 ml de soluție de acetat de amoniu sau de sodiu pentru fiecare 0,01 g aluminiu. Se lasă în continuare pe baie fierbinte 10 minute.

După depunerea precipitatului se observă dacă soluția de deasupra lui este colorată în galben, ceea ce înseamnă că oxichinolina este în suficient exces.

După răcire, se filtrează prin creuzet filtrant G_3, se spală de 2-3 ori cu cîte 10 ml apă fierbinte și apoi cu cîte 10 ml apă rece, pînă ce filtratul trece incolor.

Creuzetul filtrant cu precipitatul se usucă în etuvă la 120-130°C pînă la greutate constantă.

Calculul rezultatelor.

Conținutul procentual de Al sau Al_2O_3 din proba analizată se calculează cu relația:

$$\% \, Al = \frac{b}{a} \cdot 0{,}0587 \cdot 100$$ sau, respectiv,

$$\% \, Al_2O_3 = \frac{b}{a} \cdot 0{,}1109 \cdot 100$$

în care:

b = masa precipitatului obținut (g)

a = masa probei luată în lucru (g).

Observație. Soluția de oxichinolină se prepară astfel: 4 g oxichinolină se dizolvă în 5-6 ml acid acetic glacial, apoi soluția se diluează la 100 ml și se tratează picătură cu picătură cu soluție de hidroxid de amoniu pînă se obține o tulbureală slabă care se dizolvă cu cîteva picături de acid acetic diluat.

19. SCHEMA UNEI ANALIZE COMPLETE.

Analiza calcarelor.

In mod obișnuit, în calcare se determină: umiditatea (apa higroscopică), pierderile la calcinare (apa de constituție, bioxidul de carbon, alte substanțe volatile), substanțele insolubile în acid clorhidric (bioxidul de siliciu și o cantitate mică de oxizi metalici), suma oxizilor (Fe_2O_3 și Al_2O_3), oxidul de calciu și oxidul de magneziu.

In unele cazuri, este necesar să se determine separat Fe_2O_3 și Al_2O_3. Foarte rar este necesar să se determine conținutul de mangan.

Umiditatea se determină pe o probă de 2-2,5 g introdusă într-un creuzet de platină sau de porțelan și uscată la etuvă la 105°-110°C, pînă la greutate constantă, cum s-a arătat la p. 298).

Pierderile la calcinare. După determinarea umidității, creuzetul cu proba uscată se calcinează puternic (1000-1100°C). Se răcește în exicator și se cîntărește. Operațiile se repetă pînă la greutate constantă.

$$\%\ \text{pierderi la calcinare} = \frac{b - c}{a} \cdot 100$$

în care:

a = masa probei inițiale (g)

b = masa probei înainte de calcinare (g)

c = masa probei după calcinare (g).

Pentru analiza în continuare se poate pleca fie de la reziduul obținut după determinarea pierderilor la calcinare fie de la o altă probă de calcar proaspăt mojarată.

Substanțele insolubile în acid clorhidric. Intr-un pahar de laborator se cîntărește aproximativ 1 g probă și se adaugă 10 ml apă distilată. Se acoperă paharul cu o sticlă de ceas și, pe la ciocul paharului, se introduc treptat aproximativ 10 ml acid clorhidric concentrat, așa fel încît degajarea bioxidului de carbon să nu fie prea violentă. Se diluează apoi soluția la 100 ml cu apă distilată, se fierbe 5 minute pe sită cu flacără mică și se lasă în repaus pentru depunerea reziduului.

Se filtrează soluția prin filtru cu pori fini, se spală paharul și filtrul cu apă fierbinte, prinzînd filtratul și apele de spălare într-un flacon cotat de 250 ml.

Filtrul cu precipitatul se usucă, se calcinează într-un creuzet de porțelan tarat, întîi cu o flacără mică pînă arde hîrtia de filtru și apoi mai puternic, pînă la greutate constantă.

$$\% \text{ insolubile în HCl} = \frac{b}{a} \cdot 100$$

în care:

b = masa reziduului insolubil (g)

a = masa probei luată în lucru (g)

Suma oxizilor. Soluția din flaconul cotat, cu filtratul și apele de spălare de la separarea substanțelor insolubile în acid clorhidric, se lasă să se răcească la temperatura camerei,

se aduce la semn cu apă distilată și se omogenizează.

Se iau, de exemplu, 100 ml din soluția obținută, într-un pahar de 200 ml, se încălzește ușor, se oxidează Fe^{2+}, eventual prezent, cu HNO_3 conc. , H_2O_2 sau apă de Br_2 și se lucrează mai departe ca la p. 308 (Determinarea gravimetrică a fierului).

In aceste condiții precipită atît fierul cît și aluminiul sub formă de hidroxizi.

$$\% R_2O_3 = \frac{n_1 \cdot g \cdot 100}{n_2 \cdot a}$$

în care:

a = masa probei luată în lucru (g)

g = masa sumei oxizilor (g)

n_1= volumul flaconului cotat din care s-a măsurat proba pentru determinare (ml)

n_2= volumul de soluție luat pentru determinarea sumei oxizilor (ml).

Dacă este necesar să se determine separat Fe_2O_3 și Al_2O_3, precipitatul, după calcinare, se topește cu $KHSO_4$, după răcire topitura se dizolvă în H_2SO_4 diluat, soluția se aduce într-un flacon cotat la semn și, dintr-o parte alicotă, se determină fierul, după reducere la Fe^{2+}, prin titrare cu soluție 0,1 N de $KMnO_4$, ca la p. 169 (Determinarea permanganometrică a Fe^{2+}).

Conținutul de Al_2O_3 se determină prin diferență.

Oxidul de calciu.

Filtratul și apele de spălare de la determinarea sumei oxizilor (Al_2O_3 + Fe_2O_3) se aduc într-un flacon cotat de 500 ml și se completează la semn cu apă distilată. Din această soluție se măsoară 100 ml într-un pahar, se adaugă 1 ml HCl conc., se încălzește la 80-90°C și se adaugă 25-30 ml soluție

10% de oxalat de amoniu. Se adaugă apoi hidroxid de amoniu pînă la miros persistent. Soluția cu oxalat de calciu format se lasă în repaus cel puțin 2 ore.

Se filtrează prin decantare prin creuzet filtrant G_4, se spală cu o soluție caldă de oxalat de amoniu 0,01 N, apoi cu apă caldă pînă la reacție negativă pentru ionul Cl^- şi apoi cu alcool şi eter. Se usucă la etuvă la 105°C sau la vid. In aceste condiții forma de cîntărire este $CaC_2O_4 \cdot H_2O$.

Conținutul procentual de CaO se calculează cu relațiile cunoscute.

Determinarea CaO se poate efectua şi permanganometric, dacă precipitatul de oxalat de calciu se dizolvă în H_2SO_4 20% şi se titrează ionul $C_2O_4^{2-}$ format, cu soluție 0,1 N de $KMnO_4$.

Oxidul de magneziu se determină în filtratul şi apele de spălare de la determinarea oxidului de calciu. In acest scop, soluția se evaporă la aproximativ 200 ml, se lasă să se răcească puțin, se adaugă 60 ml soluție concentrată de amoniac, 35 ml dintr-o soluție 10% fosfat alcalin şi se agită bine, fără a atinge cu bagheta pereții paharului. Se lasă în repaus cel puțin 12 ore, apoi se filtrează printr-un filtru cu pori mici, spălînd bine pereții paharului cu ajutorul baghetei prevăzută cu vîrf de cauciuc.

Pentru spălare se utilizează o soluție 2% amoniac.

Hîrtia de filtru cu precipitat se usucă şi se calcinează la 1000-1100°C, în creuzet de porțelan tarat, pînă ce precipitatul se albeşte. Calculul conținutului de MgO se face în modul cunoscut, ținînd cont că forma de cîntărire este $Mg_2P_2O_7$.

BIBLIOGRAFIE

1. Creitoru V., Lazăr C., Lucrări practice de analiză cantitativă.I. (Gravimetria), Universitatea București, 1969.
2. Erdey L., Theorie und Praxis der Gravimetrischen Analyse, Band I. II. III. Budapest, Akadémiai Kiadó, 1964.
3. Fișel S., Bold A., Mocanu R., Sîrghie I., Chimie analitică cantitativă, Gravimetria.
4. Macarovici C. Gh., "Chimie analitică cantitativă - Gravimetria" ed. 2-a, Ed.tehnică, București,1955.
5. Popa Gr., Croitoru Vasilica, Chimie analitică cantitativă, Gravimetria, E.D.P., București 1971.

C A P I T O L U L VI

ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ (ATG) SI TERMODIFERENTIALĂ (ATD)

VI. ANALIZA TERMOGRAVIMETRICĂ (A.T.G.)

Metoda gravimetrică este una dintre cele mai precise metode de analiză şi constituie baza de verificare a metodelor analitice rapide.

Posibilitatea de studiu a stabilităţii termice pentru diferite substanţe prin trasarea curbelor: masă - temperatură sau masă-timp stă la baza analizei termogravimetrice (A.T.G.).

Modificarea greutăţii se poate stabili cu o exactitate de 0,5 la 0,1%.

Din 1915 şi pînă în prezent, aparatura pentru A.T.G. s-a perfecţionat continuu (Honda, Guichard, Vallet, Rigollet, Dubois, Longchambon, Chevenard, Stanton, Brabender, Müller ş.a.).

In fig.32 se prezintă schema de principiu a unei balanţe termice.

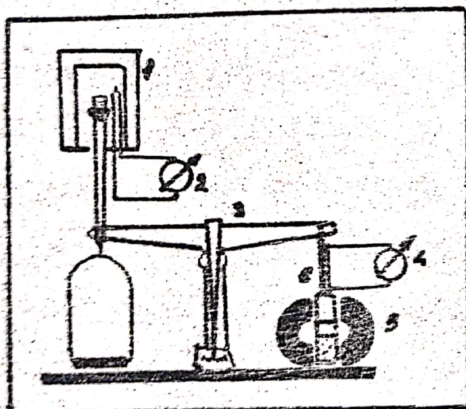


Fig.32

Schema balanţei derivate a lui Erdey L., Paulik J. şi Paulik F.
1-cuptorul, 2-termocuplu, 3-balanţa termică, 4-galvanometrul, 5-magnet permanent, 6-bobină de inducţie.

1. Principiul metodei.

Substanţele supuse cercetării T.G. se studiază pe curbe înregistrate automat (prin fotografiere sau înregistrare cu peniţa), care prezintă creşteri, scăderi sau paliere corespunzătoare cîştigurilor, pierderilor de masă sau produselor care

rămîn constante în tot timpul creșterii temperaturii.

In fig.33 se arată schimbările de greutate suferite de o probă de amidon încălzită între 20° și 800°C mărind temperatura uniform cu 300°C pe oră. In intervalul AC, se elimină apa higroscopică, iar în intervalul CD apa de constituție.

Carbonul arde între DE în timp ce palierul EF indică substanța minerală, rămasă în creuzet și care nu mai suferă variații în greutate, în intervalul de temperatură respectiv. In modul acesta, în mai puțin de 3 ore s-au putut obține valorile pentru: apa higroscopică, apa de constituție, substanța organică și cenușa.

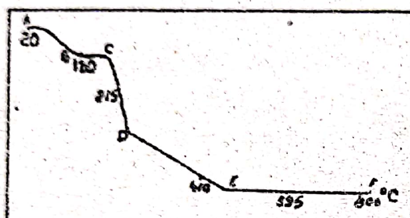


Fig.33
Curba de piroliză a amidonului

2. Aplicațiile A.T.G.

a. Verificarea metodelor gravimetrice. Majoritatea metodelor de determinare, bazate pe obțineri de precipitate au fost verificate termogravimetric. Astfel din aproximativ 1200 metode propuse (pînă în 1961) numai aproximativ 400 au fost apreciate ca fiind utilizabile. O contribuție importantă în practica T.G. au adus-o Clément Duval și colaboratorii săi care au studiat peste 1000 precipitate diferite corespunzătoare aproape tuturor elementelor care se pot doza gravimetric. Lucrările lui C.Duval sînt incluse în cartea sa "Inorganic Thermogravimetric analysis" (1943).

b. Limitele de încălzire ale precipitatului și formula produsului cîntărit.

Din curba de piroliză a oxalatului de calciu (fig.34) rezultă următoarele:

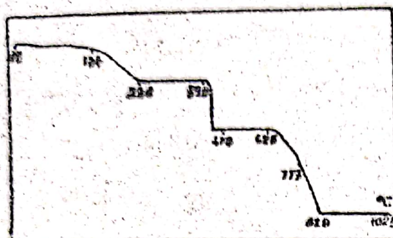


Fig.34.

- De la temperatura camerei pînă la 100°C $Ca(COO)_2 \cdot H_2O$ este stabil şi poate fi cîntărit ca atare. Pierde apa între 100 şi 220°C.

- In intervalul 226-398°C, există o orizontală care corespunde oxalatului de calciu anhidru.

- Oxalatul anhidru pierde brusc CO la temperatura de 420°C conform ecuaţiei:



$$CaC_2O_4 \longrightarrow CO + CaCO_3$$

şi deci între 420 şi 660°C se poate determina Ca^{2+} prin cîntărirea carbonatului respectiv.

- Incălzind în continuare, $CaCO_3$ se disociază termic, pînă la 840-850°C, pierzînd CO_2. Final, se poate doza Ca^{2+} prin cîntărirea oxidului între limitele de temperatură 838-1025°C.

c. <u>Verificarea purităţii şi stabilităţii în atmosferă a reactivilor chimici.</u>

După curbele înregistrate se pot aprecia calităţile reactivilor analitici.

d. <u>Alegerea agenţilor convenabili pentru precipitare.</u>

S-a constatat că temperatura minimă de calcinare a $Al(OH)_3$, precipitat cu soluţie de amoniac este de 1031°C, în timp ce pentru $Al(OH)_3$ precipitat cu amoniac gazos, temperatura de calcinare este de numai 475°C.

In cazul $Be(OH)_2$, s-au semnalat unele fapte preţioase. Astfel, dacă precipitarea se efectuează cu un curent slab de aer încărcat cu amoniac gazos, precipitatul rezultat nu trece prin filtru, iar temperatura la care oxidul de beriliu atinge

o greutate constantă este de 410°C. Examinarea spectrelor Debye-Scherrer ale oxidului arată că aceasta nu este cristalizat și deci, contrar opiniei generale recunoscute asupra ușurinței filtrării precipitatelor se vede că această filtrare ușoară nu depinde de starea cristalină ci mai degrabă de forma moleculelor precipitatului.

e. <u>Problema uscării sau calcinării precipitatelor</u>.

Pentru fiecare precipitat există o zonă de uscare sau calcinare, a cărei poziție este indicată de curbe și care trebuie respectată pentru obținerea unor rezultate corecte.

f. <u>Descoperirea unor noi compuși</u>.

Semnalați prin A.T.G., s-a putut dovedi prezența: U_3O_7 și s-au găsit metode convenabile pentru prepararea acidului metaboric și acidului metavanadic etc.

g. <u>Descoperirea unor noi metode de separare</u>.

Curbele de piroliză ale $Ga(OH)_3$, obținut prin precipitare cu o serie de reactivi, semnalează și prezența fierului. Curba A.T.G. a $Ga(OH)_3$, precipitat cu sulfit de sodiu, nu mai semnalează prezența fierului. In urma acestor rezultate, s-a descoperit o metodă eficace de purificare a galiului.

h. <u>Analiza unui amestec binar de elemente</u>.

Se pot doza simultan două elemente care precipită cu același reactiv. De exemplu, se pot doza simultan Ca^{2+} și Mg^{2+} prin precipitarea lor sub formă de oxalați (fig.35).

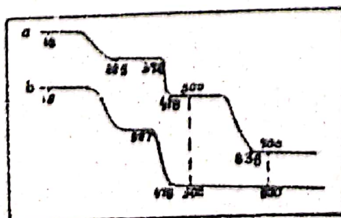


Fig.35

Curbele de piroliză ale oxalaților: a-oxalat de calciu
b-oxalat de magneziu.

Zonele de stabilitate sînt următoarele:

Tab.4

Compusul	Zona de stabilitate, °C.	Compusul	Zona de stabilitate, °C
$CaC_2O_4 \cdot H_2O$	pînă la 100	$MgC_2O_4 \cdot 2H_2O$	pînă la 176
CaC_2O_4	226-398	MgC_2O_4	233-397
$CaCO_3$	420-660	MgO	480 şi mai mult
CaO	840 şi mai mult		

La 500°C se cîntăreşte suma $CaCO_3$ + MgO, iar la 900°C, CaO + MgO. Prin diferenţă se poate calcula conţinutul de calciu şi magneziu din proba de analizat.

ANALIZA TERMODIFERENTIALĂ (A.T.D.).

3. Principiul metodei.

Metoda constă în măsurarea cu ajutorul a două termocuple legate în serie a diferenţelor de temperatură între o substanţă inertă de referinţă şi materialul studiat, încălzite cu viteză constantă într-un cuptor.

Cît timp între joncţiunile celor două termocuple nu apare nici o diferenţă de temperatură, peniţa înregistratorului va trasa o linie dreaptă - linia de bază. La apariţia căldurii de tranziţie, diferenţa de temperatură între cele două termocuple produce o forţă electromotoare, care provoacă o deplasare a peniţei înregistratorului. La terminarea reacţiei, joncţiunea din probă va căpăta treptat temperatura materialului inert, înregistrîndu-se din nou o treaptă.

Diferenţele de temperatură care apar se datoresc reacţiilor exoterme, respectiv endoterme, care au loc în substanţa

analizată.

Reacțiile endoterme sau exoterme care însoțesc schimbările termochimice (topirile, recristalizările, transformările în rețeaua cristalină etc.) dau indicații prețioase asupra modificărilor care au loc în substanța studiată, odată cu creșterea sau scăderea temperaturii.

Aparatura.

Instalația necesară pentru efectuarea unei A.T.D. se compune dintr-un cuptor cu creșterea programată a temperaturii, în care se găsește un bloc metalic sau ceramic prevăzut cu orificii pentru creuzetele probei și al substanței inerte, un termocuplu diferențial, care măsoară diferența de temperatură (fig. 36).

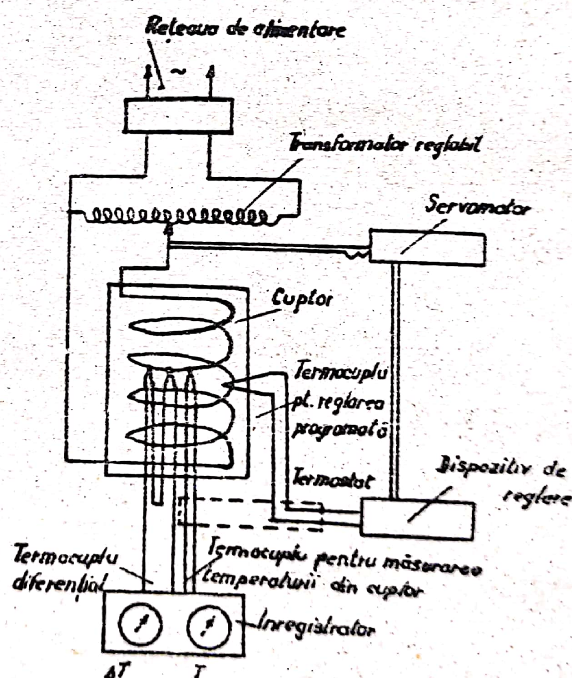


Fig.36

Gradientul de încălzire trebuie să fie constant pe toată durata analizei. In practică se întrebuințează cel mai mult gradientul de 5°C/minut.

Dispozitivele de programare a temperaturii pot fi acționate de motoare electrice sau dispozitive electronice care produc o creștere constantă a tensiunii de alimentare a cuptorului.

A.T.D. se efectuează în aer la presiunea normală, sub

atmosferă de gaz inert (azot), pentru a evita fenomenele de oxidare, în vid sau la presiune ridicată.

Inregistrarea curbelor A.T.D. se poate face prin citire punct cu punct, fotografic sau cu înregistratoare electronice automate, pe hîrtie.

Materialul inert de referință trebuie să aibă proprietăți termice apropiate de cele ale probei de studiat. Cantitatea folosită va fi și ea apropiată de cea a probei. Ca materiale inerte de referință se folosesc: alumina calcinată la 1000°C, oxidul de magneziu, cuarțul și altele.

4. Aplicații.

A.T.G. se întrebuințează în diverse domenii: geologie, mineralogie, metalurgie, chimie și altele.

A.T.D. se aplică în diferite cercetări de chimie anorganică, organică, macromoleculară etc. In unele cazuri, A.T.D. se asociază cu alte tehnici: analiza chimică, spectrofotometria I.R., röentgenografia etc.

In cercetările chimice A.T.D. dă indicații asupra condițiilor de fixare în cazul schimbătorilor de ioni, asupra mecanismelor de reacție, deshidratare, oxidare etc.

In chimia polimerilor cu ajutorul A.T.D. se pot determina: punctele de topire pentru diferiți polimeri, căldurile de topire, gradul de cristalinitate a polimerilor, căldura de polimerizare, gradul de întărire (maturare) al rășinilor epoxi, temperaturile de tranziție vitroasă, efectele de iradiere etc.

De asemenea, se poate determina existența unui amestec fizic cînd punctele de topire sînt suficient de distanțate unele de altele ș.a.

F.Paulik, J. Paulik și L.Erdey, pornind de la ideea că măsurarea în același timp a modificărilor în greutate și a

variației de căldură în probă ar aduce avantaje mari au construit "derivatograful". Schema de principiu a derivatografului este dată în fig.37.

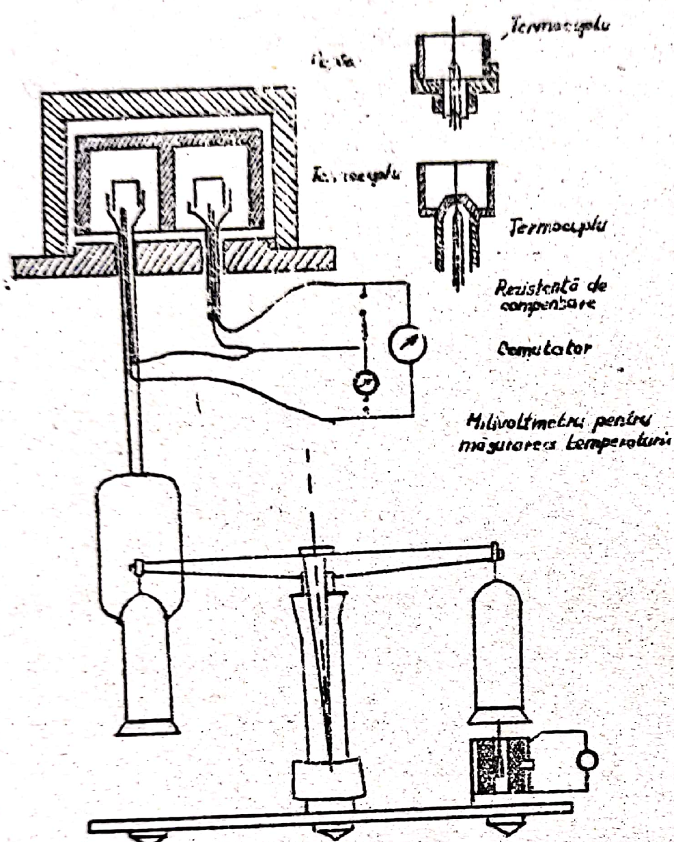


Fig.37

Cu acest aparat se înregistrează simultan: temperatura probei sau a substanței termic inertă(T), modificarea conținutului de căldură dintre probă și substanța termic inertă (ATD), modificarea greutății probei în funcție de temperatură (ATG) și viteza modificării schimbului de greutate (gravimetria termică derivată GTD), în aceeași probă și în aceeași unitate de timp.

Derivatograma unei probe de siderit ($FeCO_3$) este dată în fig.38.

<u>Fenomenele detectabile prin metode termice de analiză</u> sînt de natură fizică și chimică.

Dintre fenomenele termice de natură fizică cităm: topirea, cristalizarea topiturilor, fierberea, sublimarea, devitrificarea, izomorfismul, polimorfismul.

Dintre fenomenele termice de natură chimică cităm: reacții

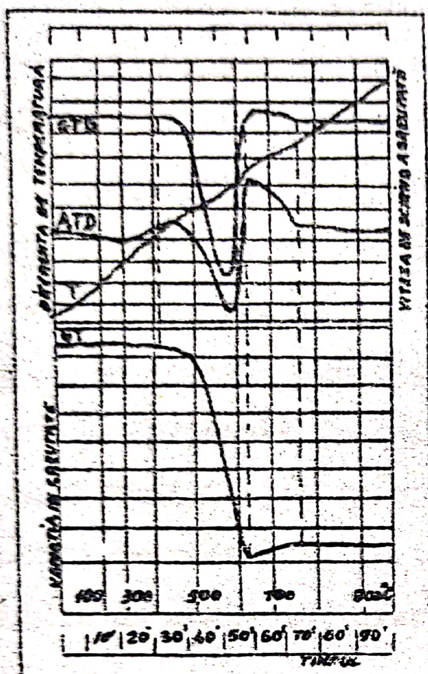


Fig.38

de deshidratare, reacții de dehidroxilare, reacții de di-sociere a soluțiilor solide, reacții de descompunere, reacții de combinare și schimb, reacții de reducere și de oxidare.

B I B L I O G R A F I E

- Duval C. - Inorganic Thermogravimetric Analysis, Second Ed., Amsterdam, Elsevier, 1963.

- Topor N. - Analiza termodiferențială și termogravimetrică a minereurilor, Ed.Stiința, Moscova, 1964.

- Todor D. - Metode termice de analiză, în Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol.1, 1970, p.105-168.

CAPITOLUL VII

ANALIZA DE GAZE

VII. ANALIZA DE GAZE

1. Generalități.

Analiza de gaze are o deosebită importanță din următoarele motive:

- în univers predomină această stare de agregare,
- în industrie, în multe cazuri, materiile inițiale, intermediare sau finite sînt în stare gazoasă și necesită un control permanent al proceselor de fabricație,
- utilizarea rațională a combustibililor la cazanele de abur și cuptoare, necesită un control permanent al compoziției fumului și gazului de cuptoare,
- studiul diferitelor procese în care componenții sînt inițial în stare gazoasă sau rezultă în urma unei reacții sau descompuneri termice,
- studiul diferitelor procese vitale (din regnul animal și vegetal) în care componenții sau unul dintre componenți sînt în stare gazoasă,
- identificarea și determinarea diferitelor impurități toxice din aerul diferitelor întreprinderi industriale, laboratoare etc.

Metodele de analiza gazelor se deosebesc mult de analiza gravimetrică și titrimetrică, în special, datorită particularităților stării de agregare. Aceste particularități se manifestă în: luarea probelor, manipularea probelor și determinarea volumelor.

Analiza gazelor, după tehnica întrebuințată, se împarte în două capitole:

A. Gazometria sau gazvolumetria. Substanța inițială este

solidă sau lichidă şi în urma unei reacţii chimice sau prin descompunere termică rezultă unul sau mai mulţi produşi gazoşi, care se dozează.

B. Analiza de gaze propriu-zisă, cînd amestecul iniţial este în stare gazoasă. In acest caz, determinările se pot face prin următoarele metode: absorbţie, combustie şi adsorbţie.

Pentru analiza componenţilor gazoşi se aplică, pe lîngă metodele chimice şi metode fizico-chimice sau fizice. In multe cazuri, o analiză se efectuează prin metode combinate.

A. Determinări gazometrice.

Pentru aceste determinări trebuie să cunoaştem corespondenţa între cantitatea de substanţă cîntărită şi volumul de gaz rezultat în urma unei reacţii chimice, în condiţii practice. După reducerea volumului de gaz la condiţii normale şi aplicînd legea lui Avogadro, se poate calcula procentul de component gazos din proba de analizat.

Intrucît în analiză se lucrează cu gaze la presiuni relativ mici, calculele pot fi făcute cu o precizie suficientă aplicînd legile gazelor ideale.

Din ecuaţia de stare a gazelor ideale (Clapeyron-Mendeleev):

$$V_o = \frac{273\ (B - p)}{(273 + t)\ .\ 760}\ .\ V = f.V$$

în care:

V_o = volumul gazului în condiţii normale,

V = volumul măsurat de gaz, în condiţii practice

t = temperatura gazului,

B = presiunea barometrică în mm col. Hg,

p = presiunea vaporilor de apă la t^oC, în mm col. Hg,

f - se determină din nomograme (fig.39) sau din tabele chimice

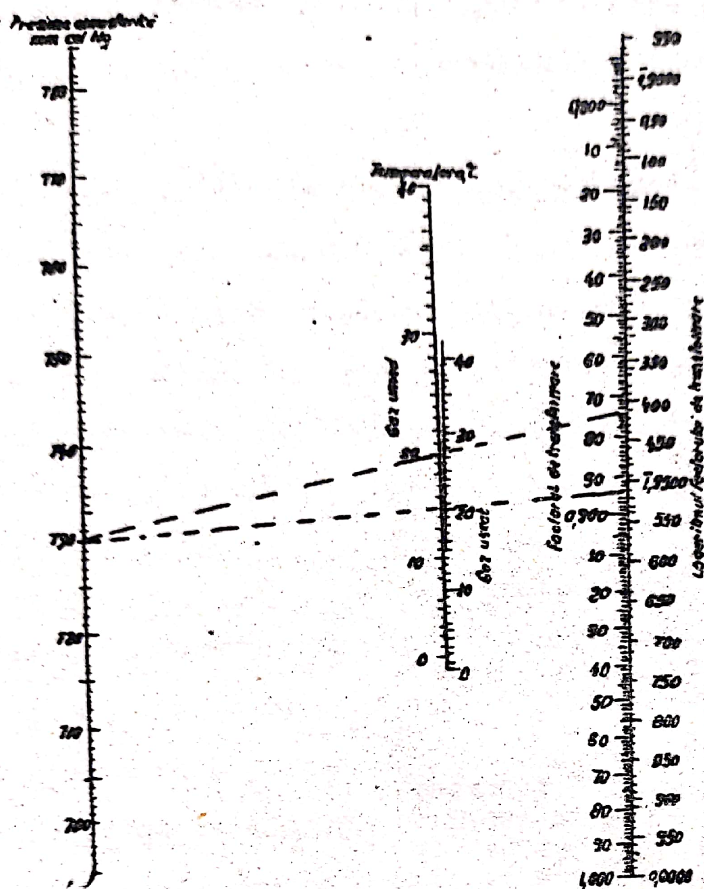


Fig.39

Nomograma pentru reducerea volumelor de gaz la condiţii normale

Ex. p = 730 mm col. Hg, la t = 20°C, pentru gazul umed,

f = 0,8735 şi lg f = $\bar{1}$, 9412, iar pentru gazul uscat,

f = 0,8949 şi lg f = $\bar{1}$, 9517.

B. <u>La analiza gazelor, bazată numai pe măsurarea volumelor de gaze</u>, nu este necesar să se determine presiunea şi temperatura la care se efectuează analiza. Practic, toate măsurătorile se execută la temperatura şi presiunea aerului atmosferic, la intervale mici de timp una de alta.

1.1. <u>Luarea probelor de gaze</u>.

Luarea corectă a unei probe medii de gaz prezintă o deosebită importanţă şi se face după anumite reguli bine precizate, prevăzute în standarde (S.T.A.S.-uri).

Cînd gazul pentru luarea probelor trece prin tuburi, ma-

terialul din care este confecţionat tubul este în funcţie de compoziţia şi temperatura gazului. Aceste tuburi nu trebuie să fie atacate de componentele amestecului gazos.

Tuburile de sticlă greu fuzibile pot fi folosite pînă la temperaturi de 500°C, tuburile de sticlă termostabilă (Pyrex) rezistă pînă la 800°C, tuburile de cuarţ pînă la 1000°C. La temperaturi mai mari de 1000°C se pot folosi tuburi de porţelan smălţuit (hidrogenul şi metanul pot difuza prin tuburile de porţelan resmălţuit).

Tuburile metalice nerăcite, confecţionate din oţel,cupru sau plumb, pot fi folosite la temperaturi relativ scăzute,aproximativ pînă la 250°C. La temperaturi mai înalte aceste tuburi trebuie răcite.

<u>Vasele pentru luarea probelor</u>, depind de felul şi de volumul gazului ce trebuie luat pentru analiză:

1. pipete de gaz de 250-500 ml
2. pipete de gaz (a) cu vas de nivel (b) (fig.40).
3. aspiratoare (hidraulice, prin vidare etc.)

Indepărtarea aerului din aceste vase se poate face prin vidare, umplerea vasului cu apă, spălarea vasului cu gazul de analizat etc.

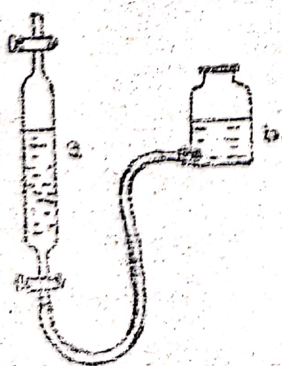


Fig.40.

1.2. <u>Aparate pentru măsurarea volumelor de gaz</u>.

Pentru măsurarea volumelor mici, se întrebuinţează biurete speciale (Hempel, Orsat, Bunte etc.). Manipularea, respectiv umplerea şi golirea cu gaz se face cu ajutorul lichidelor

de închidere.

In funcţie de natura componenţilor gazoşi, se aleg lichidele de închidere cele mai corespunzătoare (solubilitatea minimă a componenţilor şi interacţiune practic nulă).

In 1868 Timireazev, cercetînd alimentarea cu aer a frunzelor plantelor a folosit un aparat care a permis executarea unei analize de 0,01 ml gaz şi a pus bazele microanalizei gazelor.

Pentru volume mai mari de gaze se întrebuinţează gazometre etalonate (4-25 litri fig.41). Ca lichide de închidere se întrebuinţează: apa, soluţie de clorură de sodiu, petrol lampant ş.a.



Fig.41. Gazometru de sticlă.

Pentru măsurarea debitelor mari de gaze, se folosesc: contoare de gaz, fluometre şi rotametre.

Debitul de gaz se măsoară cel mai precis cu contoarele de gaz.

Acestea sînt însă scumpe şi greoaie. Pentru măsurarea debitelor de gaz, la viteze mari, se întrebuinţează mai mult rotametrele.

Contoare de gaz.

Funcţionarea contoarelor de gaz cu închidere hidraulică constă în măsurarea continuă a unor volume identice de gaz. Cantitatea de gaz care trece prin contor este indicată de acul de pe cadran şi de înregistrator. Schema unui contor este reprezentată în fig.42 a (aspect exterior) şi 42 b (aspect interior).

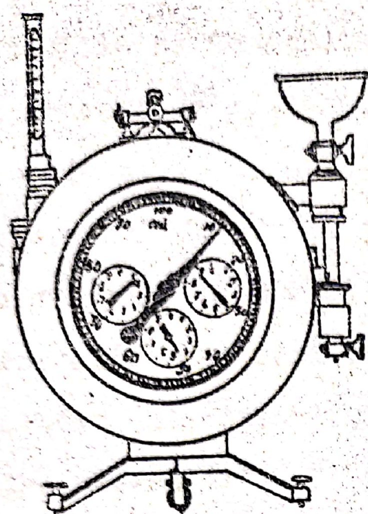


Fig.42 a.

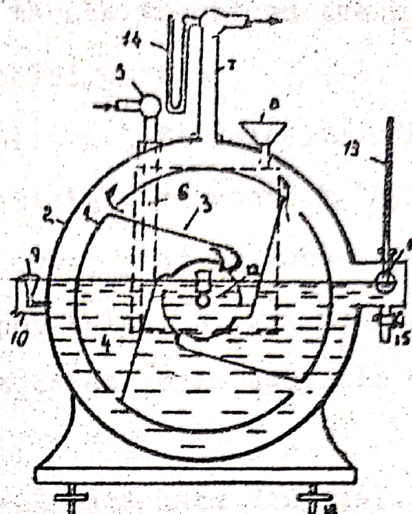


Fig.42 b.

Contoarele sînt formate dintr-o manta cilindrică ermetică 2, în interiorul căreia se roteşte tamburul 1, împărţit prin pereţii 3,în patru camere egale.Fiecare cameră are două orificii:prin orificiul exterior camera comunică cu spaţiul dintre carcasă şi tambur, iar prin orificiul interior comunică cu camera cilindrică 12.

Inainte de a fi pus în funcţiune, contorul se aşează orizontal cu ajutorul şuruburilor 16, după nivela situată în partea superioară. Apoi se toarnă apă în pîlnia 8, pînă ce începe să se scurgă prin pîlnia 9 şi jghiabul 10.

Gazul intră în contor prin ştuţul 5, trece prin tubul 6 în camera 12, iar de aici în una din camerele tamburului al cărui orificiu interior este în momentul respectiv deasupra apei. Datorită presiunii gazului asupra pereţilor camerei, tamburul se roteşte în sensul acelor unui ceasornic. In acest timp, iese din apă cealaltă parte a camerei care se umple cu gaz. Apoi, gazul intră în camera următoare pe care o ridică în sus şi aşa mai departe. Se realizează astfel o rotire continuă a tamburului.

Cînd camera umplută cu gaz ajunge pînă la apă şi se cufundă în ea, apa deplasează gazul din cameră prin orificiul exterior, în spaţiul dintre tambur şi manta, de aici, gazul iese prin ştuţul de evacuare 7.

Toate camerele au acelaşi volum; în felul acesta la fiecare rotaţie completă a tamburului, în jurul axului, trece prin contor un anumit volum de gaz. Rotaţia axului tamburului se transmite unui ac, care se mişcă pe cadranul contorului. La unele tipuri de contoare de gaz axul este de asemenea în legătură cu un înregistrator de rotaţii, care indică direct cantitatea de gaz trecută prin contor (m^3). Dacă contorul este corect montat şi umplut cu apă, eroarea de măsurare este de aproximativ 5%.

La început şi la diferite perioade, contoarele de gaz se etalonează.

<u>Fluometre</u>. Funcţionarea fluometrelor se bazează pe măsurarea cu un manometru diferenţial a căderii de presiune creată de o rezistenţă(diafragmă,capilar) aşezată în drumul gazului al cărui debit de măsoară. Etalonarea unui fluometru se poate urmări în fig.43(Alexeevski ş.a.Analiza cantitativă,Trad.l.rusă, E.T.Bucureşti 1955 p.468).

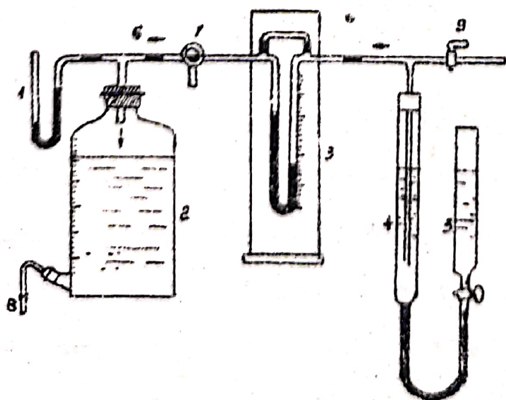


Fig.43

Instalaţia pentru etalonarea fluometrului
1-manometru, 2-vas de măsurat, 3-fluometru de etalonat, 4-regulator de presiune, 5-tub de nivel, 6-tub T, 7-robinet cu trei căi, 8 şi 9-robinete.

Fluometrele se pot folosi numai la temperatura şi presiunea la care au fost etalonate.

Rotametre.

Rotametrul este un tub puţin gîtuit spre partea inferioară şi bine şlefuit în interior. Principala piesă a rotametrului este plutitorul (p) cu forma din fig.44.

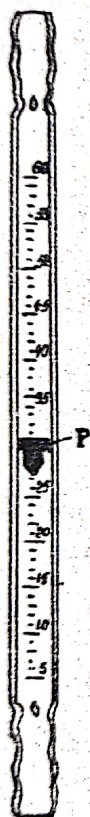


Fig.44. Rotametru

Gazul circulă în rotametru de jos în sus. Curentul de gaz ridică plutitorul pînă ce spaţiul inelar din jurul său va face ca variaţia de presiune la ambele părţi ale plutitorului să echilibreze greutatea sa.

Debitele de gaz care se măsoară cu rotametre sînt practic nelimitate. Cu cît debitul este mai mare cu atît tubul este mai larg şi plutitorul mai greu. In practică, eroarea unui rotametru poate ajunge la 2% şi chiar mai mult, în funcţie de condiţiile în care a fost utilizat.

1.3. Vase cu absorbanţi.

Pentru absorbţia gazelor se folosesc: soluţii sau substanţe solide în pipete de gaz şi vase speciale (pipete Hempel, simple (a)sau compuse(b)fig.45).

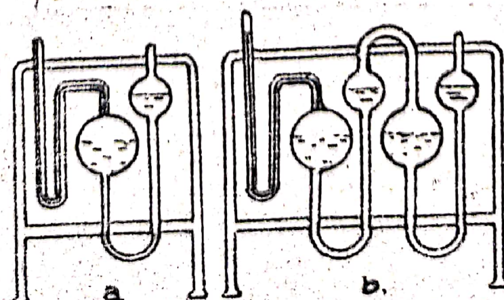
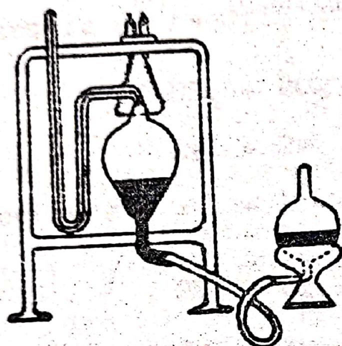


Fig.45.

Pipete Hempel.

Aparate pentru combustia gazelor.

Combustia gazelor se efectuează în pipete de explozie, pipete cu spirală incandescentă sau în capilare de sticlă cu diferiţi catalizatori (fig.46 şi 47).



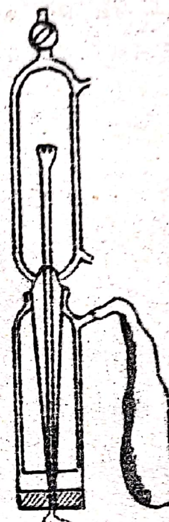


Fig.47

Fig.46. Pipete de explozie.

1.4. Aparate pentru analiza gazelor.

Aparatul Hempel (fig.48) este alcătuit dintr-o biuretă de măsurat(1) de 100 ml cu un tub de nivel(2) şi dintr-o serie de pipete de gaz(3) atît simple cît şi compuse cu absorbanţi corespunzători sau pipete de combustie. Componentul unui gaz se determină prin diferenţa volumului înainte şi după absorbţie sau combustie.

Aparate pentru determinarea unor concentraţii mici de gaze, constau din următoarele: trompă de apă (1) (pentru aspirat aerul), fluometru (2) sau contor de gaze (pentru măsurarea debitului de aer), vase de absorbţie (3,4) vase în formă de U (5) (pentru reţinerea prafului sau altor impurităţi). Cantitatea de gaz absorbită (în absorbanţi specifici) se determină prin titrare sau prin cîntărire.

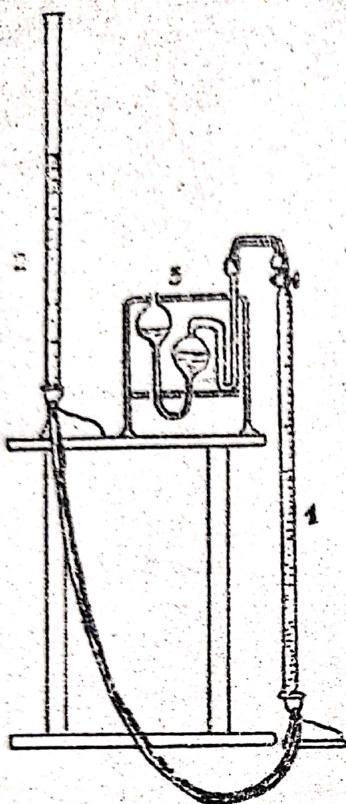


Fig.48.Aparatul Hempel

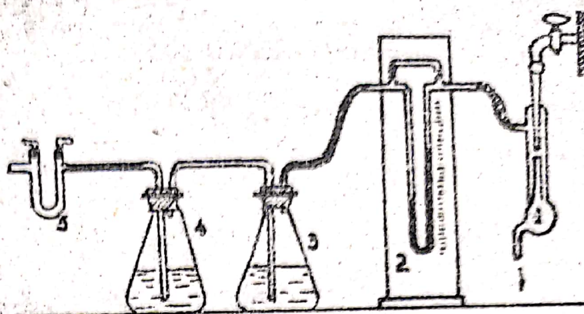


Fig.49

Aparat pentru determinarea unor concentrații mici de gaze.

1.5. <u>Gaze compatibile și necompatibile în amestecuri.</u>

<u>Componenții compatibli</u>, în condiții obișnuite de temperatură și presiune, nu reacționează între ei. Aceste amestecuri de gaze sînt foarte stabile la păstrare. Exemple, componenții aerului: $N_2 + O_2 + CO_2$ + gaze inerte, componenții gazului de apă: $CO + H_2 + CO_2$, componenții gazului de iluminat: $CH_4 + C_2H_4$ + + vapori de C_6H_6 etc.

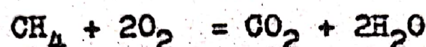
<u>Gaze necompatibile în amestec</u>, care pot reacționa chimic între ele în condiții obișnuite. Exemple, nu pot exista în amestec: $Cl_2 + C_2H_2$, $Cl_2 + C_2H_4$, $Cl_2 + NH_3$ etc.

La analiza unui amestec complex de gaze trebuie să se țină cont de compatibilitatea sau necompatibilitatea componenților.

1.6. <u>La analiza prin combustie</u> se obține de obicei: $CO_2 + H_2O$. In urma combustiei are loc o micșorare a volumului

de gaze. Diferența între volumul inițial al gazului și volumul rămas după combustie se numește contracție. Pentru combustie se adaugă, la gazul de analizat, un exces de aer sau oxigen. Mărimea contracției nu depinde de volumul aerului luat; excesul de aer sau oxigen rămîne cu gazele care nu au luat parte la reacție.

Exemple de reacții de combustie:



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

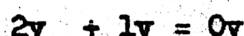


$$1v + 2v = 1v + 0v$$

Contracția = 1 + 2 - 1 = 2v



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$



$$2v + 1v = 0v$$

Contracția = 3v (pentru $2H_2$).

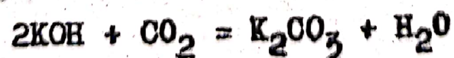
Coeficientul de contracție este contracția raportată la unitatea de volum.

In cazul combustiei metanului, coeficientul de contracție este 2, în cazul combustiei hidrogenului, coeficientul de contracție este 1,5.

2. Metode de analiză a gazelor

2.1. Determinarea CO_2, în funcție de concentrația lui, se poate determina prin metoda absorbției ($C > 1\%$) sau prin titrare ($C < 1\%$).

Absorbtia CO_2 se face în hidroxid de potasiu (1 parte KOH + 2 părți H_2O; un volum absoarbe 40 volume CO_2).



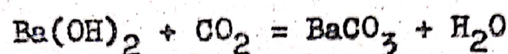
$$2KOH + CO_2 = K_2CO_3 + H_2O$$

Nu se folosește NaOH pentru că Na_2CO_3 este puțin solubil în soluția concentrată de NaOH și ar produce dificultăți în manevrare.

Determinarea CO_2 prin absorbție se efectuează cu apara-

tul Hempel sau Orsat.

Concentrații mici de CO_2 se determină prin titrare, trecînd CO_2 într-o soluție titrată de $Ba(OH)_2$ în exces și retitrînd excesul de $Ba(OH)_2$ cu acid clorhidric sau oxalic.

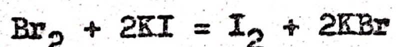


$$Ba(OH)_2 + CO_2 = BaCO_3 + H_2O$$

Determinarea CO_2 se poate efectua și conductometric, măsurînd conductibilitatea soluției de $Ba(OH)_2$, înainte și după trecerea CO_2.

2.2. Determinarea hidrocarburilor nesaturate (alifatice + aromatice), se face prin absorbție, în general, în soluție de apă de brom.

Cunoscînd concentrația apei de brom, înainte și după absorbția hidrocarburilor nesaturate (alifatice și aromatice), se poate determina cantitatea hidrocarburilor nesaturate prin titrare iodometrică:



$$Br_2 + 2KI = I_2 + 2KBr$$

I_2 rezultat se titrează cu tiosulfat ($Na_2S_2O_3$). Să presupunem că în amestecul de gaze există numai doi componenți: C_2H_4 + C_6H_6. Pentru analiză se iau 100 ml gaz, în urma absorbției în apa de brom au rămas 50 ml, iar după titrare s-a găsit 40 ml gaz. După aceste rezultate, componența amestecului este: 40% C_2H_4 și 10% C_6H_6. La absorbția etilenei (sau acetilenei) în apă de brom are loc reacția:



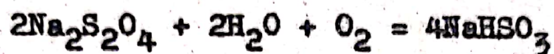
$$H_2C = CH_2 + Br_2 \longrightarrow BrH_2C - CH_2Br$$

In aceste condiții apa de brom nu intră în reacție cu benzenul, însă îl solvă.

2.3. Determinarea O_2, se face prin absorbție, combustie sau colorimetric.

Dintre absorbanții cei mai întrebuințați în practică

sînt: pirogalolul (soluție alcalină - absoarbe repede și cantitativ O_2), hidrosulfitul de sodiu sau ditionitul de sodiu (1 g soluție alcalină absoarbe 64 ml O_2):

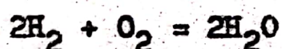


$$2Na_2S_2O_4 + 2H_2O + O_2 = 4NaHSO_3$$

Fosforul alb se întrebuințează pentru absorbția concentrațiilor 0,1-60% O_2.

Pe lîngă acești absorbanți se mai întrebuințează: soluția de clorură cromoasă ($CrCl_2$) și soluția amoniacală de o sare cuproasă (Cu^+).

Pentru determinarea O_2 prin combustie, se adaugă un exces de hidrogen. Din reacția de combustie:



$$2H_2 + O_2 = 2H_2O$$



$$2v + 1v = 0v$$

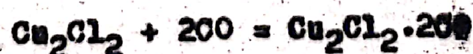
pentru O_2 corespunde 1/3 din contracție.

Metoda colorimetrică se aplică pentru concentrații mai mici de 1%.

O metodă colorimetrică se bazează pe oxidarea sărurilor cuproase la cuprice în soluții amoniacale. In acest caz, se formează combinația complexă $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ colorată în albastru. Determinările se efectuează față de etaloane (concentrații cunoscute de Cu^{2+}).

2.4. Determinarea CO, pentru concentrații mari, prin absorbție, iar pentru concentrații mici, prin oxidare la CO_2.

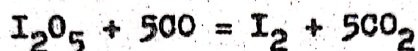
Pentru absorbție se întrebuințează (mai mult) soluție amoniacală de Cu_2Cl_2 (în care se adaugă sîrme sau foițe de cupru metalic, pentru a împiedica oxidarea Cu^+). Din această soluție, 1 volum absoarbe 16 volume CO. Prin absorbție se formează o combinație de adiție :



$$Cu_2Cl_2 + 2CO = Cu_2Cl_2 \cdot 2CO$$

Absorbantul absoarbe uşor şi O_2, hidrocarburi nesaturate, dizolvă o cantitate de H_2 şi CH_4. Aceşti componenţi trebuie eliminaţi înainte de absorbţia CO.

Pentru concentraţii mici de CO din amestec, oxidarea se poate efectua cu I_2O_5 sau pe catalizatori, prin combustie sau prin explozie.



$$I_2O_5 + 5CO = I_2 + 5CO_2$$

După cum se observă din reacţie, CO se poate determina după cantitatea de I_2 (titrare cu tiosulfat) sau după CO_2(absorbţie în KOH).

<u>Oxidarea CO pe catalizatori</u> (hopcalită,amestec de oxizi de: Mn şi Pb, Cu, Co etc, la 40-60°C) sau prin combustie:



$$2CO + O_2 = 2CO_2$$



$$2v + 1v = 2v$$

După cum se observă din reacţie, pentru un volum CO corespunde 1/2 din contracţie.

2.5. Determinarea hidrogenului prin combustie sau prin absorbţie.

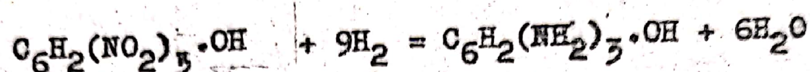
Să presupunem că din 100 ml amestec de gaze,60% corespund pentru CO_2 + hidrocarburi nesaturate + O_2 + CO. După îndepărtarea componenţilor enumeraţi, din biuretă se îndepărtează 20 ml gaz, se adaugă 80 ml aer şi se efectuează combustia (într-o pipetă de combustie). După combustie, volumul măsurat este 91 ml. Micşorarea de volum (contracţia) corespunde pentru 9 ml, fiind egală cu 1/3 O_2 + 2/3 H_2, (respectiv 3 ml O_2 şi 6 ml H_2).

In toată cantitatea de gaz luată în analiză H % = 12.

<u>Combustia hidrogenului</u> pe CuO are loc la 250-300°C (CH_4 nu arde în aceste condiţii).

Micşorarea volumului indică direct conţinutul în hidrogen al probei.

Determinarea hidrogenului prin absorbţie, în soluţie coloidală de paladiu + acid picric + coloid de protecţie (sarea de sodiu a acidului protalbinic), are loc după reacţia:



$$C_6H_2(NO_2)_3 \cdot OH + 9H_2 = C_6H_2(NH_2)_3 \cdot OH + 6H_2O$$

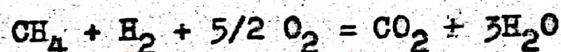
1 ml absorbant poate absorbi 40 ml H_2 în 15-20 minute. Cînd se aplică această metodă, se îndepărtează în prealabil CO_2, O_2, hidrocarburile grele şi CO.

Micşorarea de volum, după absorbţie, corespunde cu conţinutul de hidrogen din amestecul de gaze.

2.6. Determinarea CH_4 (şi al altor hidrocarburi saturate) prin combustie.

Determinarea se face după îndepărtarea CO_2, a hidrocarburilor nesaturate, a O_2, a CO şi a H_2.

Datorită faptului că la combustia H_2 are loc parţial şi combustia CH_4, se recomandă combustia $CH_4 + H_2$:

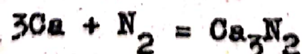


$$CH_4 + H_2 + 5/2\ O_2 = CO_2 + 3H_2O$$

Din volumul de contracţie se poate calcula suma $CH_4 + H_2$, iar după absorbţia CO_2, cantitatea corespunzătoare de CH_4.

2.7. Determinarea N_2 şi a altor gaze inerte (din aer, gaze naturale ş.a.).

După îndepărtarea componenţilor prin absorbţie şi combustie, amestecul rămas (N_2 + He + Ne + Ar + Kr + Xe) se trece, de cîteva ori, printr-un tub cu calciu metalic încălzit:



$$3Ca + N_2 = Ca_3N_2$$

Drept lichid de închidere, în biuretă, se foloseşte mercur. Dacă amestecul de gaze inerte se aduce în contact cu cărbune activ, într-un vas răcit în exterior cu aer lichid (capacitatea de adsorbţie a cărbunelui activ se măreşte mult prin răcire),

se adsorb componenţii mai grei (Ar, Kr, Xe), iar He şi Ne nu se adsorb şi se pot determina prin măsurări de densitate.

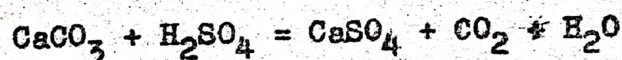
Ar, Kr, Xe, se desorb şi se adsorb din nou pe o cantitate mai mică de cărbune activ, Ar rămîne neadsorbit.

Din măsurări de densitate se determină volumul Kr şi Xe.

3. DETERMINAREA GAZVOLUMETRICA A CARBONATULUI DE CALCIU IN CALCARE

Metoda descrisă este frecvent utilizată în caracterizarea unor materii prime şi produse finite în diferite industrii (a sodei de exemplu).

Metoda se bazează pe faptul că la tratarea unui carbonat cu acid se degajă o cantitate de bioxid de carbon echivalentă cu conţinutul de carbonat după reacţia:



$$CaCO_3 + H_2SO_4 = CaSO_4 + CO_2 + H_2O$$

Bioxidul de carbon pus în libertate se culege într-o biuretă şi i se măsoară volumul în condiţiile de lucru. Din volumul de CO_2 degajat se calculează conţinutul de carbonat din produsul analizat.

Descrierea aparaturii (fig. 50).

Aparatul se compune din: vasul de reacţie V, de capacitate 250 cm^3 prevăzut cu un dop de cauciuc străbătut de un tub de sticlă care, prin intermediul

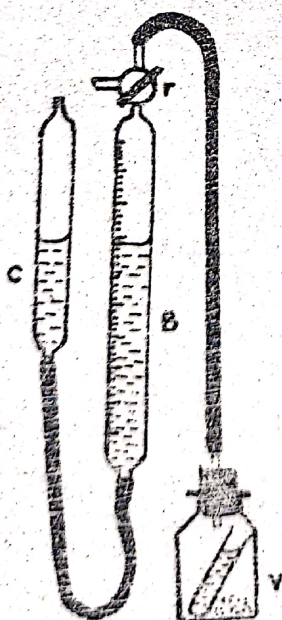


Fig.50

unui tub de cauciuc comunică cu un robinet cu trei căi (r) de la partea superioară a biuretei. Biureta B are capacitatea de 100 sau 200 cm^2 şi pe la partea inferioară printr-un tub de cauciuc comunică cu un vas de nivel C.

Legăturile întregii aparaturi trebuie să fie etanşe. Robinetul cu trei căi r permite ca, prin manevrarea corespunzătoare, să se facă legătura între vasul de reacţie şi atmosferă sau biuretă, sau între biuretă şi atmosferă.

In vasul de nivel C se găseşte o soluţie 5% de sulfat de cupru acidulată cu acid sulfuric. In felul acesta nivelul soluţiei din biuretă se poate citi uşor şi soluţia nu absoarbe bioxidul de carbon degajat.

Modul de lucru.

Din proba de analiză fin pulverizată se cîntăreşte o astfel de cantitate (0,3-0,4 g) cu precizia de 0,0002 g, încît volumul de CO_2 să nu depăşească volumul gradat al biuretei (100 cm^3). Dacă biureta este de 200 cm^3 se cîntăreşte o cantitate de două ori mai mare.

Proba cîntărită se aduce cantitativ în vasul de reacţie V, cu puţină apă distilată (eventual cîntărirea se face direct în vasul de reacţie, spălat, uscat şi cîntărit în prealabil). In vasul de reacţie se introduce cu atenţie o eprubetă mică cu aproximativ 5 cm^3 soluţie 6 N de acid sulfuric (care se aşează astfel încît soluţia să nu se verse decît la înclinarea vasului de reacţie). Se astupă etanş vasul de reacţie cu dopul său, se face legătura între vasul de reacţie şi biuretă manevrînd robinetul r în poziţia corespunzătoare şi se coboară vasul de nivel C astfel ca diferenţa de nivel între soluţia din biuretă şi cea din vasul de nivel să fie 30-50 cm. Nivelul soluţiei din biuretă, după coborîrea vasului de nivel, trebuie să rămî-

mă constant timp de 4-5 minute dacă aparatul este etanş. In caz că nivelul soluţiei din biuretă coboară continuu, trebuie închis mai bine dopul vasului de reacţie sau trebuie uns robinetul cu trei căi r, după care se verifică din nou etanşeitatea aparatului.

După ce se constată că aparatul este etanş, se ridică vasul de nivel astfel ca soluţia din biuretă şi cea din vasul de nivel să se găsească la acelaşi nivel (în felul acesta presiunea din vasul de reacţie este egală cu presiunea atmosferică). Se face legătura între biuretă şi atmosferă punînd robinetul r în poziţia corespunzătoare şi, ridicînd vasul de nivel, se aduce nivelul soluţiei din biuretă la diviziunea zero. Apoi se aşează robinetul r astfel încît să facă legătura între vasul de reacţie şi biuretă. In aceste condiţii soluţiile din vasul de nivel şi din biuretă trebuie să se găsească la acelaşi nivel şi anume la diviziunea zero de pe biuretă. Se înclină acum cu atenţie vasul de reacţie astfel ca acidul din eprubetă să se verse peste proba de analizat. Pe măsură ce nivelul soluţiei din biuretă coboară,se deplasează în jos vasul de nivel pentru a menţine în vasul de reacţie şi în biuretă o presiune apropiată de cea atmosferică. După ce reacţia încetează, se lasă aparatul în repaus trei minute pentru răcire, se aduc soluţiile din biuretă şi din vasul de reacţie la acelaşi nivel şi se citeşte volumul de bioxid de carbon degajat. După 1-2 minute se citeşte din nou nivelul soluţiei din biuretă. Dacă aceasta coboară înseamnă că proba analizată conţine peste 3% $MgCO_3$, care reacţionează cu acidul cu o viteză mai mică decît carbonatul de calciu. In aceste condiţii se aşteaptă pînă cînd nivelul soluţiei din biuretă rămîne constant şi atunci se face citirea volumului de CO_2 degajat.

Calculul rezultatelor.

Volumul citit al bioxidului de carbon se aduce în condiţii normale de temperatură şi presiune cu relaţia:

$$V_o = \frac{(P - p)\ VT_o}{T.P_o}$$

Conţinutul procentual de $CaCO_3$ în proba analizată se calculează cu relaţia:

$$\%\ CaCO_3 = \frac{10 \cdot V_o}{22,41\ G}$$

Relaţia finală de calcul a conţinutului procentual de $CaCO_3$ este:

$$\%\ CaCO_3 = \frac{10(P - p)\ V.T_o}{22,41.T.P_o.G}$$

în care:

G = masa probei luată în lucru (grame)

V = volumul gazului degajat citit pe biuretă (cm^3)

P = presiunea atmosferică în timpul determinării (mmHg)

T = temperatura mediului în timpul determinării (°K)

p = presiunea vaporilor de apă în condiţiile de lucru (mmHg) (vezi tabelul 5)

V_o = volumul gazului în condiţii normale (cm^3)

P_o = presiunea normală = 760 mmHg

T_o = temperatura normală = 273 °K

Tabelul 5

T°C	14	16	18	20	22	24	26	28	30
p mm Hg	11,7	13,2	14,9	16,9	19,1	21,4	24,3	27,4	30,0
Masa a 1 cm^3 CO_2	1,880	1,867	1,855	1,842	1,830	1,817	1,805	1,793	1,781

Folosind datele din tabelul 5 în care se dă masa unui cm^3 de CO_2 la presiune normală în funcţie de temperatură, formula de calcul pentru conţinutul procentual de $CaCO_3$ devine:

$$\% \ CaCO_3 = 227,3 \frac{VG(P-p)}{P_0 \cdot G}$$

în care notaţiile au aceeaşi semnificaţie ca în relaţia precedentă, iar,

C = masa a un cm^3 CO_2 la temperatura de lucru citită în tabelul 5 (grame/cm^3).

Observaţie.

1) Există posibilitatea, cunoscînd condiţiile de temperatură şi presiune în care se face determinarea, să se cîntărească o astfel de cantitate de probă, încît volumul citit pe biuretă, după ce s-a făcut determinarea ca mai sus, să reprezinte direct conţinutul procentual de carbonat de calciu din proba analizată.

Este uşor de văzut că, dacă în cele două relaţii de calcul date se pune condiţia:

$$\% \ CaCO_3 = V$$

rezultă pentru G valoarea:

$$G = \frac{10(P-p) \ T_0}{22,41 \cdot P_0 \cdot T} \ g \qquad \text{respectiv}$$

$$G = 227,3 \ \frac{C(P-p)}{P_0} \ g$$

Cantitatea rezultată prin oricare din cele două relaţii, se cîntăreşte exact cu precizie de 0,0002 g şi se lucrează în continuare aşa cum s-a arătat mai sus. In aceste condiţii conţinutul procentual de $CaCO_3$ va fi egal numeric cu volumul de Co_2 degajat, citit la biuretă.

Este evident să la schimbarea condiţiilor de lucru (temperatură şi presiune) calculul cantităţii de probă trebuie refăcut.

2) Conţinutul de bioxid de carbon dintr-un carbonat se mai

poate determina prin metode gravimetrice indirecte şi directe.

Metoda gravimetrică indirectă se bazează pe determinarea pierderii în greutate a probei, după punerea în libertate a CO_2 (fig.51).

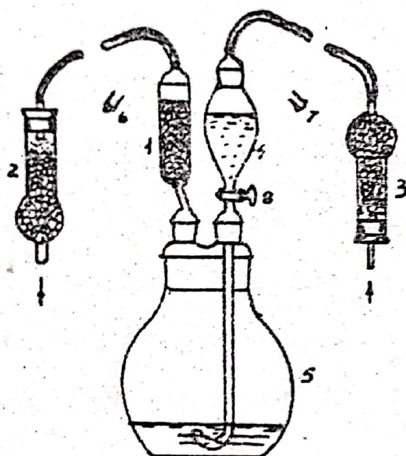


Fig.51.

Aparat pentru determinarea conţinutului de CO_2 al unui carbonat, în raport cu micşorarea greutăţii, 1, 2, 3, - tuburi cu deshidratant (perclorat de magneziu sau clorură de calciu), 4-pîlnie cu $HClO_4$, 5-balonul cu proba de analizat.

Metoda gravimetrică directă este o metodă exactă. Se bazează pe cîntărirea tuburilor de absorbţie, înainte şi după absorbţia CO_2 (fig.52).

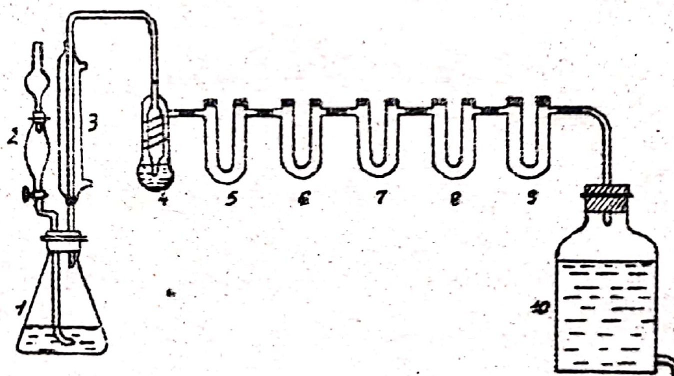


Fig.52. Aparat pentru determinarea conţinutului în CO_2 al unui carbonat, în raport cu creşterea în greutate a tubului, 1-balon cu proba, 2-pîlnie cu acid (sulfuric sau clorhidric), 3-refrigerent, 4-vas spălător cu acid sulfuric conc., 5-tub cu piatră ponce şi sulfat de cupru pentru absorbţia urmelor de H_2S şi a vaporilor de apă, 6-tub cu un deshidratant solid, care nu reţine CO_2 (ex. perclorat de magneziu), 7 şi 8-tuburi cu absorbanţi pentru CO_2(calce sodată sau ascarit) cîntărite, 9-(ca şi 5, 6, 11) - tub de protecţie cu substanţă deshidratantă, 10-aspirator hidraulic.

4. ANALIZA UNUI AMESTEC DE GAZE CU APARATUL ORSAT

Aparatul Orsat. Descriere.

Analiză completă a unui amestec de gaze conţinînd bioxid de carbon, oxid de carbon, oxigen, hidrogen, hidrocarburi saturate (metan) hidrocarburi nesaturate (etilenă) şi azot se poate efectua folosind aparatul Orsat (fig.53). El se compune din următoarele piese:

Biureta de gaz (1) cu capacitate de 100 ml, gradată din 0,2 ml în 0,2 ml şi îmbrăcată într-un tub de sticlă (2) în care se introduce apă distilată pentru a împiedica variaţiile bruşte de temperatură. Gradaţiile biuretei încep de jos, unde se găseşte diviziunea 0 (zero) şi se termină la partea de sus a biuretei, unde se găseşte diviziunea 100. Biureta serveşte la măsurarea volumului gazului în diferite etape ale analizei.

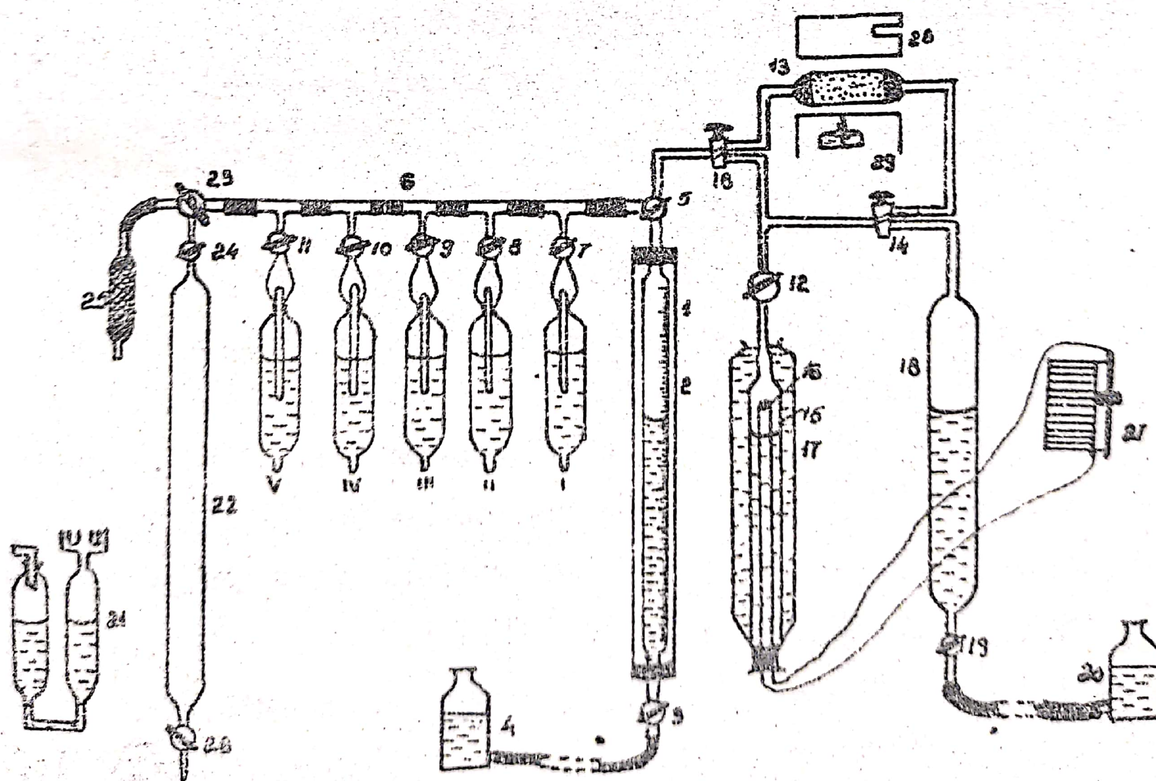
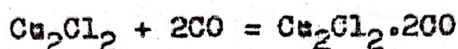


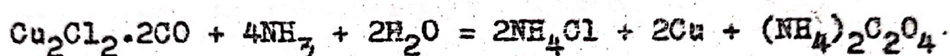
Fig.53.

A patra pipetă conține o soluție amoniacală de clorură cuproasă (25 g clorură de amoniu se dizolvă în 75 ml apă distilată, se adaugă 20 g clorură cuproasă și se amestecă bine;se adaugă apoi soluție de amoniac (gr spec. 0,91) în cantitate egală cu 1/2 din volumul soluției inițiale) și servește pentru absorbția oxidului de carbon.

Au loc reacțiile:



$$Cu_2Cl_2 + 2CO = Cu_2Cl_2 \cdot 2CO$$



$$Cu_2Cl_2 \cdot 2CO + 4NH_3 + 2H_2O = 2NH_4Cl + 2Cu + (NH_4)_2C_2O_4$$

A cincea pipetă conține o soluție de H_2SO_4 10% și servește pentru reținerea amoniacului care se găsește în amestecul gazos, provenind din barbotarea prin soluția cuproamoniacală.

Soba de combustie (13) este un tub de cuarț sau de sticlă greu fuzibilă. In interior conține oxid de cupru și servește pentru combustia hidrogenului, care, la temperatura de 250-290°C reduce oxidul de cupru transformîndu-se în apă. Soba de combustie este introdusă într-un tub protector de metal (28) care poate fi încălzit cu o lampă de spirt (29). La unele aparate Orsat, încălzirea sobei se face cu o rezistență electrică, înfășurată pe tubul sobei. Soba de combustie este prevăzută cu o manta protectoare din metal, care are un locaș pentru introducerea rezervorului unui termometru. Prin intermediul unor robinete, soba de combustie se poate pune cu un capăt în legătură cu biureta, respectiv cu atmosfera, iar cu celălalt capăt, cu un rezervor de gaz, care de fapt este pipeta pentru combustia metanului.

Pipeta pentru combustia metanului (hidrocarburilor saturate) (15) este un tub de sticlă prevăzut cu o manta de răcire, de asemenea din sticlă (17). In interiorul pipetei de combustie se găsește o spirală de platină care poate fi pusă în legătură

cu un acumulator de 4 V prin doi conductori protejaţi cu tuburi de sticlă, trecute printr-un dop de cauciuc fixat la partea inferioară a pipetei. Prin intermediul unor tuburi cu robinet, pipeta de combustie poate fi pusă în legătură cu biureta, cu soba de combustie pentru hidrogen sau cu un rezervor pentru azot(18). Serveşte pentru combustia metanului.

Rezervorul pentru azot (18)-este o pipetă de gaz prevăzută la cele două capete cu cîte un tub de sticlă cu robinet.Prin tubul şi robinetul superior ea poate fi pusă în legătură cu aparatul Orsat iar prin tubul şi robinetul inferior şi printr-un tub de cauciuc, este pusă în legătură cu o sticlă de nivel cu soluţie de umplere (20). Serveşte pentru stocarea azotului.

Pipeta de gaz (22) serveşte pentru stocarea unei cantităţi de amestec gazos pentru analiză. Poate fi pusă în legătură cu atmosfera, cu sursa de gaz de analizat sau cu biureta. La partea inferioară poate fi pusă în legătură cu una din sticlele de nivel.

Filtrul de gaz (25) este un tub de sticlă umplut cu vată de sticlă şi serveşte pentru reţinerea particulelor solide din aerul sau amestecul gazos introduse în aparat.

Reostatul (27)montat la partea laterală a suportului aparatului serveşte pentru reglarea încălzirii firului de platină din pipeta de combustie a metanului.

Verificarea etanşeităţii aparatului.

Pentru ca rezultatele analizei să fie exacte, trebuie ca aparatul Orsat să fie închis etanş. Nu trebuie să existe posibilitatea scăpărilor de gaze, în cazul cînd presiunea în interiorul aparatului creşte, şi nici a pătrunderii aerului în aparat, în cazul cînd presiunea în interior scade. Neetanşeitatea aparatului poate avea loc pe la robinete, dacă acestea nu sînt

bine şlefuite şi corect unse, sau prin tuburile de cauciuc de legătură, dacă prezintă pori. Unele gaze, de exemplu hidrogenul, difuzează prin cauciuc; de aceea legăturile prin tub de cauciuc trebuie să fie cît mai scurte, tuburile legate astfel trebuind să fie cap la cap.

Pentru verificarea etanşeităţii aparatului la presiune ridicată, se introduc în biuretă aproximativ 100 ml aer, şi se ridică sticla de nivel pe cutia aparatului. Datorită creşterii presiunii, nivelul soluţiei din biuretă se ridică puţin apoi trebuie să rămînă constant, dacă aparatul este etanş. Dacă în următoarele 10-15 minute nivelul soluţiei de umplere urcă continuu înseamnă că aparatul nu este etanş la presiuni ridicate, datorită scăpărilor pe la robinete sau prin tuburile de legătură din cauciuc. In acest caz se verifică şi eventual se ung din nou robinetele, se înlocuiesc tuburile de cauciuc şi apoi se verifică din nou etanşeitatea.

Pentru verificarea etanşeităţii la presiune redusă, nivelul soluţiei de umplere din biuretă se ridică pînă la partea superioară a biuretei, se închide robinetul de sus al biuretei şi se coboară sticla de nivel pe masă. Nivelul lichidului coboară puţin, datorită micşorării presiunii apoi rămîne constant, dacă aparatul este etanş, sau coboară în continuare, dacă aparatul nu este etanş. In acest caz se procedează ca mai sus.

<u>Pregătirea aparatului pentru analiza prin absorbţie.</u>

Prin robinetul 23 se face legătura între tubul de distribuţie 6 şi atmosferă, iar prin robinetul 5 se face legătura între tubul de distribuţie 6 şi biuretă. Ridicînd sticla de nivel 4, se umple biureta cu soluţie de închidere. Se închide robinetul 23 şi, deschizînd cîte unul dintre robinetele 7-11 şi manevrînd corespunzător vasul de nivel 4, se aduce pe rînd ni-

velul soluţiilor din pipetele de absorbţie I-V, la semn. Apoi soluţia din biuretă se aduce la diviziunea 100 şi se închide robinetul 5. Se face legătura sursei de gaz de analizat cu filtrul 25, se absoarbe în biuretă un volum de gaz, se evacuează gazul absorbit în atmosferă (mai bine în vasul 22), se repetă această operaţie de spălare cu gaz a tubului de distribuţie, apoi se umple biureta cu 100 ml gaz de analizat (nivelul soluţiei din biuretă şi din sticla de nivel 4, pusă lîngă biuretă, trebuie să fie în dreptul diviziunii zero (0), a biuretei) şi se închide robinetul 5 al biuretei. Ridicînd sticla de nivel 20, deschizînd robinetul 19 şi manevrînd corespunzător robinetele 14, 12, 5, şi 23, se trece din pipeta 18 un curent de azot prin tubul de distribuţie 6, pentru a elimina gazul rămas în el. Se închid apoi robinetele 19, 14, 12 şi 23 şi se lasă sticla de nivel 20 pe masă.

Determinarea prin absorbţie a bioxidului de carbon, a hidrocarburilor nesaturate, a oxigenului şi a oxidului de carbon.

Pentru determinarea bioxidului de carbon, se ridică vasul de nivel 4, se deschide robinetul 7 de la pipeta cu soluţie de hidroxid de potasiu şi, manevrînd corespunzător sticla de nivel, se trece gazul alternativ în pipetă şi în biuretă, repetînd trecerea în pipetă de 4-5 ori. Apoi se aduce gazul în biuretă, astfel ca în pipetă nivelul soluţiei să ajungă la semn, se închide robinetul 7 şi după 1-2 minute se citeşte volumul gazului din biuretă. Se repetă de încă 3 ori trecerea gazului în pipetă şi din nou se citeşte volumul gazului din biuretă. Se fac cîte 3 treceri ale gazului în pipetă şi citiri ale volumului de gaz pînă cînd acesta rămîne constant. Diferenţa între volumul gazului înainte de absorbţie şi după absorbţie reprezintă

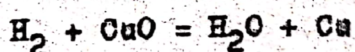
procentul volumetric de bioxid de carbon în gazul de analizat.

In mod analog se determină apoi în ordine: hidrocarburile nesaturate (în pipeta II), oxigenul (în pipeta III) şi oxidul de carbon (în pipeta IV). Trebuie remarcat că după absorbţia hidrocarburilor nesaturate, gazul conţine vapori de brom, care, înainte de a citi volumul gazului, trebuie absorbiţi, trecînd de mai multe ori (4-5 ori) gazul prin pipeta I cu soluţie de hidroxid de potasiu. De asemenea, după absorbţia oxidului de carbon, gazul conţine amoniac, care trebuie îndepărtat prin trecerea gazului de 4-5 ori prin pipeta V cu soluţie de acid sulfuric.

Trebuie menţionat că ordinea determinării prin absorbţie a compuşilor amestecului gazos trebuie să fie cea indicată mai sus, deoarece unii reactivi absorbanţi pot reţine mai mulţi componenţi în acelaşi timp: astfel soluţia amoniacală de clorură cuproasă absoarbe, pe lîngă oxidul de carbon, şi oxigenul şi bioxidul de carbon din amestecul gazos.

<u>Determinarea hidrogenului prin combustie pe oxid de cupru.</u>

Se bazează pe reacţia:



$$H_2 + CuO = H_2O + Cu$$

care are loc la temperatura de aproximativ 250°C. In urma reacţiei se produce apă şi volumul gazului se micşorează cu volumul hidrogenului conţinut.

Pentru determinarea hidrogenului, soba de combustie cu oxid de cupru se umple cu azot. In acest scop se trece gazul de analizat în pipeta I. In biuretă se aspiră 25-30 ml aer care se trece de 4-5 ori în pipeta II pentru absorbţia oxigenului. Azotul rămas se trece prin soba de combustie a hidrogenului în pipeta 15, ridicînd sticla de nivel 4 şi manevrînd corespunzător robinetele 5, 12, 14 şi 18. Se aspiră azotul din nou în

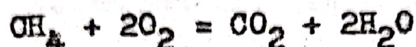
biuretă pînă cînd în pipeta 15 nivelul soluţiei ajunge la robinetul 18, se închide acest robinet precum şi robinetele 14 şi 12, cu ajutorul robinetului 5 se face legătura între biuretă şi tubul de legătură, se deschide robinetul 23 şi se elimină azotul din biuretă în atmosferă, astfel ca în biuretă nivelul soluţiei să fie la diviziunea 100. Se închide robinetul 23, se deschide robinetul 7 şi se aduce gazul din pipeta I în biuretă, apoi robinetul 7 se închide.

Dacă există o rezervă de azot în pipeta 18, se poate proceda şi astfel: 15-20 ml din el se trec în pipeta 15, se absorb în biuretă prin soba de combustie şi apoi se elimină în atmosferă, după care gazul de analizat se trece din pipeta I în biuretă cum s-a arătat mai sus.

Se începe încălzirea sobei de combustie, la manşonul căreia s-a adaptat un termometru de 300°-360°C, pînă cînd temperatura ajunge la 250°-280°C. Se deschide robinetul 18, se aşează în poziţie corespunzătoare robinetele 14 şi 12 şi, ridicînd sticla de nivel 4 şi manevrînd robinetul 5, se trece gazul de analizat încet prin soba de combustie în pipeta 15 şi invers pînă cînd volumul lui rămîne constant. Se îndepărtează sau se deconectează sistemul de încălzire şi se lasă soba de combustie să se răcească, circulînd gazul în continuare între biuretă şi pipeta 15. Cînd soba de combustie s-a răcit (volumul gazului nu se mai micşorează) se aduce soluţia din pipeta 15 pînă la robinetul 18, se închide acest robinet precum şi robinetele 14, 12 şi 5 şi se citeşte volumul gazului. Diferenţa între volumul înainte şi după combustie reprezintă procentul volumetric de hidrogen.

Determinarea hidrocarburilor saturate (metan) prin combustie.

Se bazează pe arderea metanului cu oxigenul din aer, după reacția:



$$CH_4 + 2O_2 = CO_2 + 2H_2O$$

Se observă din această reacție că 3 volume de gaz (1 volum de metan și 2 volume de oxigen) produc după combustie 1 volum de gaz. Are loc deci, după combustie, o micșorare a volumului de amestec gazos, egală cu de două ori volumul metanului ars. Prin urmare, volumul metanului din proba de gaz este egal cu jumătate din micșorarea volumului probei de gaz după combustie.

Combustia are loc în pipeta 15, cu spirala de platină 16 încălzită la roșu.

Pentru ca combustia să poată avea loc, este necesar să se introducă fie oxigen pur fie aer. In acest ultim caz se face legătura prin robinetul 5 între biuretă și tubul de legătură 6, se ridică sticla de nivel 4, se face legătura între tubul de legătură și atmosferă cu ajutorul robinetului 23 și se elimină în atmosferă, dacă este necesar, atîta amestec gazos, încît în biuretă să rămînă 20-25 ml, în funcție de conținutul de metan. Se va avea grijă să nu se introducă aer în tubul de legătură sau în biuretă. Se închide robinetul 23 și se citește volumul de gaz reținut în biuretă. Apoi se deschide din nou robinetul 23 și se aspiră în biuretă aer pînă cînd în biuretă există 90-95 ml amestec de gaz și aer. Se închide robinetul 23 și se citește volumul amestecului de gaz și aer din biuretă. Se trece o parte din amestecul gazos în pipeta de combustie 15 pînă cînd nivelul soluției coboară cu 1-1,5 cm sub nivelul spiralei de platină, manevrînd corespunzător robinetele 5, 12 și deschizînd

robinetul 18. Apoi robinetul 18 se închide, se trece curent prin spirala de platină, manevrînd reostatul 27, pînă ce spirala este roșie deschis. Deschizînd robinetul 18 se trece încet amestecul gazos în pipeta de combustie și înapoi în biuretă pînă ce volumul nu mai variază, avînd grijă ca soluția din pipetă să nu ajungă la spirală. Cînd volumul rămîne practic constant, se întrerupe încălzirea spiralei de platină, se aduce volumul soluției din pipeta 15 pînă la robinetul 18, se închide acest robinet și se măsoară volumul amestecului de gaz. Se trece amestecul gazos în pipeta de combustie și se repetă combustia și măsurarea pînă cînd volumul măsurat nu se mai micșorează. Jumătate din diferența între volumul amestecului de gaz și aer înainte și după combustie reprezintă volumul metanului din proba de gaz reținută pentru combustie. Pentru control, amestecul de gaz din biuretă se trece prin pipeta de absorbție I și se măsoară volumul de bioxid de carbon absorbit care este egal cu volumul metanului, deci egal cu valoarea obținută mai înainte. Se calculează apoi procentul volumetric de metan cu relația:

$$\% \, CH_4 = \frac{(V_3 - V_4) \cdot V_1}{2 \cdot V_2}$$

în care:

V_1 reprezintă volumul probei de gaz înainte de reducere;

V_2 reprezintă volumul probei de gaz după reducere;

V_3 reprezintă volumul amestecului de gaz și aer înainte de combustie;

V_4 reprezintă volumul amestecului de gaz și aer după combustie.

Conținutul procentual volumetric de azot se calculează ca diferență între 100 și suma procentelor volumetrice ale



tuturor celorlalţi componenţi determinaţi.

Exemplul de calcul al rezultatelor unei analize complete a unui amestec de gaze.

Volumul amestecului gazos luat în analiză, 100 ml [pe biuretă se citeşte diviziunea 0 (zero)].

După absorbţia bioxidului de carbon pe biuretă se citeşte 35,2 ml;

- după absorbţia hidrocarburilor nesaturate, 38,8 ml;
- după absorbţia oxigenului, 44,1 ml;
- după absorbţia oxidului de carbon 50,5 ml;
- după combustia hidrogenului, 54,0 ml;
- fără a se elimina din amestecul gazos s-a introdus aer: se citeşte pe biuretă 4,4 ml;
- după combustia metanului, 14,6 ml.

Rezultă:

$$\% \, CO_2 = 35{,}2$$

$$\% \, C_nH_{2n} = 38{,}8 - 35{,}2 = 3{,}6$$

$$\% \, O_2 = 44{,}1 - 38{,}8 = 5{,}3$$

$$\% \, CO = 50{,}5 - 44{,}1 = 6{,}4$$

$$\% \, H_2 = 54{,}0 - 50{,}5 = 3{,}5$$

$$\% \, CH_4 = \frac{14{,}6 - 4{,}4}{2} = 5{,}1$$

$$\% \, N_2 = 100 - (35{,}2 + 3{,}6 + 5{,}3 + 6{,}4 + 3{,}5 + 5{,}1) = 40{,}9$$

5. ANALIZA UNUI AMESTEC DE CO_2 + CO + H_2 CU ANALIZORUL AUTOMAT DE GAZE WILLY GIEDE, TIP PORTABIL.

Analiza amestecului de bioxid de carbon, oxid de carbon şi hidrogen în gazele de ardere este necesară pentru controlul arderii în agregatele termice ale întreprinderilor industriale. In funcţie de conţinutul în aceste gaze din gazele arse, se

trag concluzii asupra desfăşurării arderii şi se pot lua măsuri pentru conducerea corectă a acestui proces, în vederea utilizării raţionale a combustibilului.

Dozarea amestecului de bioxid de carbon, oxid de carbon şi hidrogen se poate efectua cu ajutorul aparatului Orsat (a se vedea lucrarea de laborator respectivă). Desavantajele acestei metode sînt: analiza este discontinuă, necesită soluţii absorbante, presupune operaţii manuale executate de operatorul chimist etc. Ele nu există în cazul utilizării analizoarelor automate, dintre care face parte şi analizorul automat Willy Giede, tip portabil, care se studiază în prezenta lucrare.

Analizorul automat de gaze Willy Giede se compune de fapt din două analizoare: unul pentru bioxid de carbon şi unul pentru oxidul de carbon şi hidrogen.

Analizorul pentru bioxid de carbon se bazează pe faptul că conductibilitatea termică a unui amestec de aer şi bioxid de carbon depinde de conţinutul de bioxid de carbon din amestec. Deoarece bioxidul de carbon are o conductibilitate termică aproape de două ori mai mică decît a aerului (aproximativ 59%) compararea conductibilităţii termice a amestecului de gaze de analizat cu conductibilitatea termică a aerului permite aprecierea conţinutului de bioxid de carbon din amestec.

Schema de principiu a analizorului de bioxid de carbon este dată în fig.55. Traductorul aparatului se compune din rezistenţele R_1-R_4 din sîrmă de platină cu diametrul de 0,03-0,05 mm şi cu rezistenţele ohmice egale, montate în punte.

Pe o diagonală a punţii este montat milivoltmetrul mV care măsoară dezechilibrarea punţii şi care este etalonat di-

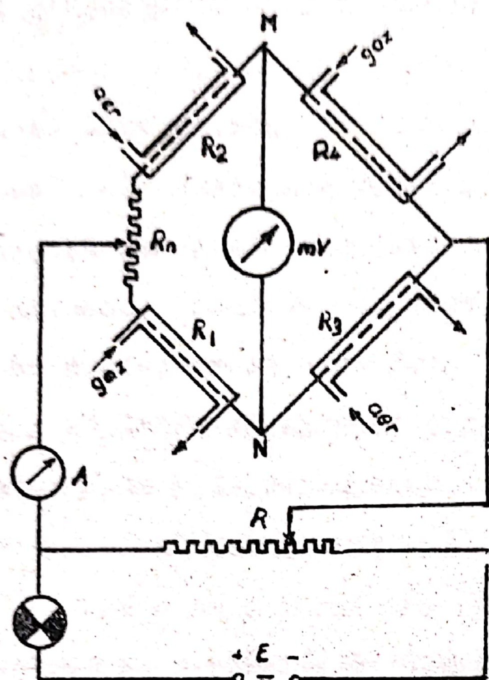


Fig.55

rect în procente de bioxid de carbon. Pe cealaltă diagonală se aplică punții o tensiune astfel încît rezistențele R_1-R_4 să se încălzească pînă la aproximativ 100°C. Potențiometrul R servește pentru reglarea acestei tensiuni, iar miliampermetrul A măsoară curentul electric care trece prin circuit. Pentru a avea rezultate comparabile tensiunea de alimentare a punții se reglează astfel încît acul miliampermetrului să se găsească în dreptul unui reper trasat pe scala sa.

Se știe că o astfel de punte este echilibrată (prin diagonala MN nu trece curent electric), dacă produsul rezistențelor din două brațe opuse (R_1 și R_4) este egal cu produsul rezistențelor din celelalte două brațe (R_2 și R_3).

$$R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$$

Rezistența variabilă R_n servește pentru echilibrarea punții (aducerea acului milivoltmetrului mV la zero.

Cele patru rezistențe R_1-R_4 sînt montate în cîte o cameră cu pereți metalici. Cînd aceste rezistențe sînt încălzite, între ele și pereții camerelor are loc un schimb de căldură prin intermediul mediului gazos din camere. Dacă în toate cele patru camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențe și pereții camerelor este constant, rezistențele R_1-R_4

rămîn cu temperatură constantă, deci și rezistența ohmică a lor rămîne aceeași iar puntea este echilibrată (acul milivoltmetrului mV indică zero). Dacă însă în camerele opuse, în care se găsesc rezistențele R_1 și R_4, se găsește un gaz care conține bioxid de carbon, iar în celelalte două camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențele R_1 și R_4 și pereții camerelor respective se micșorează ca urmare a conductibilității termice mai scăzute a amestecului cu bioxid de carbon, temperatura rezistențelor R_1 și R_4 crește, rezistența lor se mărește și puntea se dezechilibrează:

$$R_1 \cdot R_4 > R_2 \cdot R_3$$

Intre punctele M și N apare o diferență de potențial care face ca acul milivoltmetrului să devieze de la poziția zero la o gradație oarecare. Este ușor de dedus că, cu cît conținutul de bioxid de carbon din gazul de analizat este mai mare, cu atît schimbul de căldură între rezistențele R_1 și R_4 și pereții camerelor respective va fi mai mic, R_1 și R_4 se încălzesc cu atît mai mult, puntea este cu atît mai dezechilibrată și cu atît acul milivoltmetrului mV deviază mai mult de la poziția zero. Prin urmare, deviația acului milivoltmetrului este o măsură a conținutului de bioxid de carbon din gazul analizat, scara aparatului fiind gradată direct în procente volumetrice de CO_2.

Analizorul de oxid de carbon și hidrogen.

Schema de principiu este asemănătoare cu cea din fig.55 Deosebirea constă în faptul că există numai două camere, în care sînt plasate rezistențele R_1 și R_2 egale ca valoare și confecționate din sîrmă de platină.

Rezistențele R_3 și R_4, confecționate din sîrmă de manganin au valori egale între ele.

Curentul electric care trece prin rezistențele R_1 și R_2 produce încălzirea acestora pînă la o temperatură de 450-500°C.

Dacă în ambele camere se găsește aer, schimbul de căldură între rezistențele R_1 și R_2 și pereții camerelor respective este același, rezistențele au aceeași temperatură și deci aceeași valoare și puntea este echilibrată. Acul milivoltmetrului se găsește în poziția zero. Dacă însă în camera în care se află rezistența R_1 se găsește gazul de analizat, conținînd oxid de carbon și hidrogen, amestecat în prealabil cu aer, sub acțiunea catalitică a platinei gazele combustibile se aprind și produc o cantitate de căldură cu atît mai mare cu cît conținutul de oxid de carbon și hidrogen este mai mare. Aceasta provoacă ridicarea suplimentară a temperaturii și respectiv a rezistenței electrice a rezistenței R_1 și puntea se dezechilibrează cu atît mai mult cu cît conținutul de oxid de carbon și de hidrogen din gazul de analizat este mai mare. Deviația acului milivoltmetrului mV este o măsură a conținutului de oxid de carbon și hidrogen din gazul de analizat, scara aparatului fiind gradată direct în procente volumetrice de $CO + H_2$.

Observație. In considerațiile de mai sus s-a presupus că aerul, respectiv gazul din camerele corespunzătoare rezistențelor R_1-R_4 nu circulă și că, deci, schimbul de căldură are loc numai prin conducție. In realitate, la analizorul de CO_2, prin camerele corespunzătoare rezistențelor R_1 și R_4, iar la analizorul de $CO + H_2$, prin camera corespunzătoare rezistenței R_1, aerul și apoi gazul circulă cu viteză constantă și mică. Dacă viteza gazelor prin camerele respective este constantă și suficient de mică, pierderile de căldură prin convecție sînt mici și constante și se compensează cu sistemul electric al aparatului.

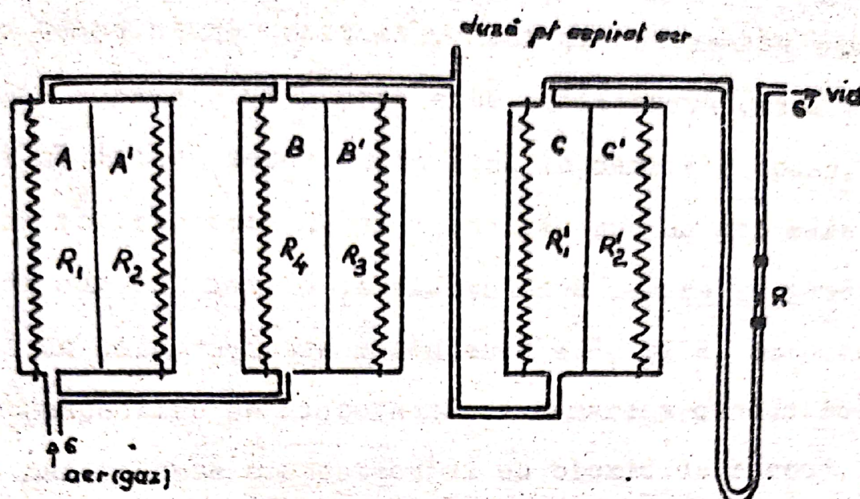


Fig.56

Schema de construcţie a analizorului automat portabil Willy Giede este dată în fig.56. Aerul sau gazul este absorbit prin ştuţul 6', străbate camerele A, B şi C şi iese prin ştuţul 6 , pus în legătură cu o pompă de aspiraţie. Curentul de aer (gaz) se reglează aşa încît plutitorul rotametrului R să se găsească între cele două semne trasate pe peretele lui. Prin duza D este aspirat aerul necesar combustiei oxidului de carbon şi a hidrogenului, combustie care are loc în camera C, sub acţiunea catalitică a firului de platină şi a temperaturii rezistenţei R_1'. Camerele A, A', B şi B' fac parte din analizorul pentru bioxid de carbon, iar camerele C şi C', din analizorul de oxid de carbon şi hidrogen.

Trebuie reţinut că presiunea amestecului gazos de analizat trebuie să fie egală cu presiunea atmosferică. Dacă această condiţie nu este realizată, determinarea conţinutului procentual volumetric de CO_2 şi $CO + H_2$ se face cu erori cu atît mai mari, cu cît diferenţa dintre presiunea amestecului gazos şi presiunea atmosferică este mai mare.

Aceasta se explică, pe de o parte, prin viteza diferită

a amestecului gazos, față de viteza pentru care s-a etalonat aparatul, iar pe de altă parte, este posibil ca prin duza de aspirație a aerului să nu se aspire cantitatea necesară de aer sau să se aspire o cantitate mai mare decît cea pentru care a fost etalonat aparatul.

Pregătirea analizorului automat pentru analiză.

Se deschide și se scoate capacul analizorului.

Se conectează cordonul de alimentare la bornele 10 de pe panoul frontal al aparatului (fig.57) și se introduce ștecherul cordonului în priza de curent de la rețeaua de 220 V.

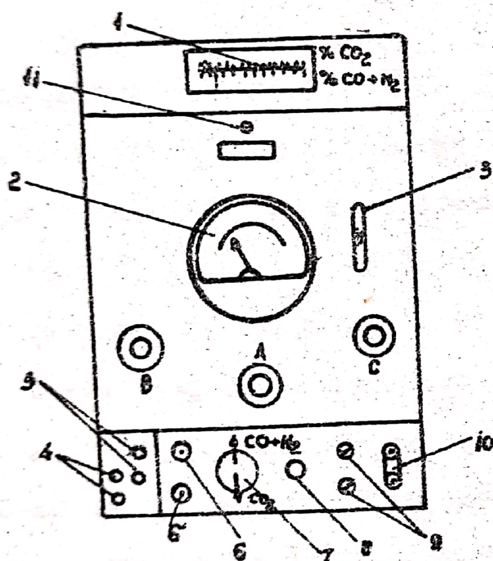


Fig.57

Se racordează pompa de aspirație la ștuțul 6' (notat "Pumpeanschluss") și se pune în funcțiune, reglînd debitul de aer prin aparat, încît plutitorul rotametrului 3 să se stabilească între cele două repere de pe peretele rotametrului.

Se pune în funcțiune analizorul, comutînd întrerupătorul 8 pe poziția superioară; se reglează intensitatea curentului de alimentare a punții cu ajutorul butonului A, așa fel ca acul miliampermetrului 2, să stea la reperul roșu de pe scală.

După aproximativ 5 minute de la pornire, se pune comutatorul 7 pe poziția "CO_2" și cu butonul B se echilibrează puntea analizorului de bioxid de carbon astfel ca acul milivoltmetrului 1 să fie adus la diviziunea zero de pe scara corespunzătoare; se trece comutatorul 7 pe poziția "CO + H_2" și se face

aceeaşi operaţie pentru analizatorul de oxid de carbon şi hidrogen, rotind butonul C.

Determinarea procentului volumetric de bioxid de carbon se face racordînd vasul cu amestecul de gaze la ştuţul 6 (Gazentnahme Eintritt), punînd comutatorul 7 pe poziţia "CO_2" şi citind direct rezultatul pe scara corespunzătoare a milivoltmetrului 1.

Determinarea procentului volumetric de oxid de carbon şi hidrogen se face mutînd comutatorul 7 pe poziţia "$CO + H_2$" şi citind rezultatul pe scara respectivă a milivoltmetrului 1.

In timpul ambelor determinări, pompa de aspiraţie trebuie să funcţioneze creînd aceeaşi depresiune ca şi la pregătirea aparatului în vederea analizei, iar flotorul rotametrului trebuie să rămînă între cele două repere.

Oprirea funcţionării analizorului.

Se pune comutatorul 8 al aparatului în poziţia inferioară.

Se scoate racordul de la ştuţul 6 şi se aşteaptă aproximativ 5 minute pentru ca aerul aspirat să spele camerele de gaz.

Se scoate racordul pompei de aspiraţie.

Se opreşte pompa de aspiraţie.

Se scoate ştecherul din priză.

Se deconectează cordonul de alimentare de la aparat.

Se montează şi se închide capacul analizorului.

Observaţie. Pe panoul frontal al aparatului(fig.57)se mai găsesc: două orificii cu şurub pentru siguranţe fuzibile (9), două perechi de borne (4 şi 5) pentru conectarea eventuală a unor înregistratoare pentru procentul volumetric de $CO + H_2$ şi respectiv pentru CO_2 şi duza cu filtru pentru admisia aerului necesar combustiei (11).



Alimentarea punţii aparatului se face cu curent continuu de tensiune redusă, obţinut cu un transformator şi un redresor montate în cutia aparatului.

Observaţii. Posibilităţile de studiu analitic pentru sistemele gazoase sau pentru sistemele lichide sau solide, care se pot transforma (prin diferite procedee chimice sau fizice) în produşi volatili stabili (vapori, gaze), au crescut foarte mult datorită progresului deosebit în cromatografia în fază gazoasă. Acest capitol foarte important s-a dezvoltat rapid în special după 1951, avînd ca trăsături caracteristice: simplitatea, rapiditatea şi larga aplicabilitate de analiză şi control, prin automatizarea complexă a aparaturii.

Principiul cromatografiei în fază gazoasă constă în posibilitatea separării şi dozării componenţilor din proba de analizat prin trecerea, cu un curent de gaz inert (gazul purtător - eluantul) peste o coloană cu adsorbant corespunzător sau peste un lichid de repartiţie (depus pe un suport inert) - fig.57a Ilustrarea fenomenului separării în coloana cromatografică (1) şi cromatograma (2) obţinută pentru componenţii A, B, C, separaţi.

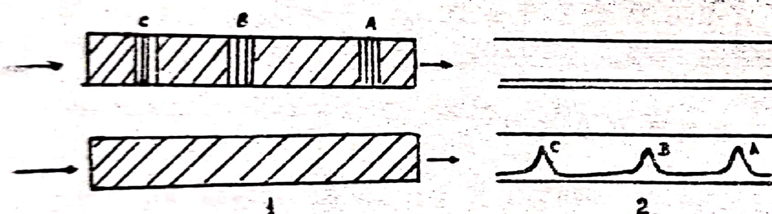


Fig.57.a.

Schema de principiu a unui cromatograf de gaze este dată în fig.57.b.

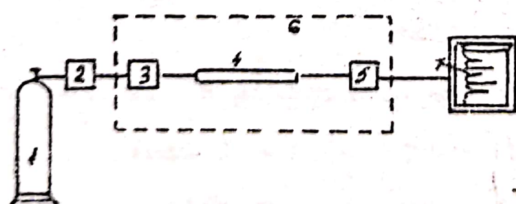


Fig.57.b

1. sursă de gaz purtător,
2. sistem de reglare şi măsurare a gazului purtător.
3. dispozitiv pentru introducere a probelor,
4. coloană cromatografică,

5.detector, 6-termostat, 7-înregistrator.

Este vorba de o cromatografie gaz-solid (de adsorbţie) sau gaz-lichid (de repartiţie), fiind valabile toate consideraţiile teoretice generale pentru aceste variante de cromatografii.

B I B L I O G R A F I E

- A.N.Blajenova, A.A.Ilinskaia, F.M.Rapaport - Analiza gazelor în industria chimică, trad. limba rusă, E.T. București, 1957.

- A.P.Groșev - Analiza tehnică, trad. limba rusă, E.T. București, 1955, pp.197-270.

- Gh.Ianculescu - Analizoare de gaze și lichide, E.T. București, 1969.

- St.Ungureanu - Indrumar de laborator la cursul Automatizări în industria chimică, Min.Inv., I.P. Iași, 1966.

- Piringer O., Tătaru E., - Cromatografia în fază gazoasă, Ed.tehnică, București, 1969.

- V.Părăușanu, I.Suciu, - Cromatografia în fază gazoasă, în Metode fizice de analiză în chimia analitică, vol.IV, 1970, C.D.I.C.P., București.

C A P I T O L U L VIII

P R O B L E M E

1. La determinarea conținutului de SiO_2 dintr-o probă de calcar s-au obținut următoarele rezultate, exprimate în procente: 3,12; 3,20; 3,06; 3,22.

Să se calculeze:

a) media aritmetică ($\bar{X}$);

b) eroarea absolută medie;

c) eroarea medie pătratică (S) a unei determinări (X);

d) eroarea medie pătratică a mediei de selecție ($S_{\bar{X}}$);

e) dacă se efectuează un număr mare de determinări (>30) se găsește un procent de 3,24% SiO_2, considerînd că această valoare este cea reală să se calculeze: valoarea selecției reduse (t), intervalul de încredere (ε) față de $\bar{X}$ în care cu probabilitatea P = 90% să se găsească valoarea adevărată și să se arate dacă valoarea lui $\bar{X}$ este însoțită de o eroare sistematică (pentru P = 90%, $t_{90\%}$ = 2,35);

f) care este valoarea cea mai probabilă a conținutului de SiO_2 din probă.

R: a) 3,15; b) 0,06; c) $S^2 = 5,466.10^{-3}$; d) $S_{\bar{X}} = 3,675.10^{-2}$; e) $t = 2,448$; $t_{90\%}\ S_{\bar{X}} = 8,6362.10^{-2}$; $\bar{X} + \varepsilon = 3,23636$; $\bar{X} - \varepsilon = 3,06364$; $3,24 > 3,23636$; $t > t_{90\%}$; $2,448 > 2,38$; f) $SiO_2 = 3,15 \pm 8,6362.10^{-2}$.

2. Să se calculeze normalitatea pe care trebuie s-o aibă o soluție de NaOH, pentru ca la titrarea a 20 cm^3 de soluție 0,1 N de HCl, eroarea de picurare să nu depășească 0,2%. Volumul unei picături v = 0,02 cm^3.

R: 0,05 N.

3. Cunoscînd că un același volum de soluție de 100 cm^3 umezește prin curgerea sa, la o aceeași viteză, suprafețele interioare a trei biurete cu diametrele de 1,0 cm, 0,5 cm, 0,25 cm, și că grosimea peliculei de soluție rămase pe suprafața

interioară a biuretelor este de 0,001 cm. Să se calculeze eroarea de scurgere a soluției în cele trei cazuri. Dacă viteza de curgere este mai mare sau mai mică, ce concluzii se impun?

R: 0,4%; 0,8%; 1,6%.

4. Să se calculeze eroarea de citire (e_c) pentru cazul cînd la titrarea a trei soluții de concentrație necunoscută s-au consumat 5; 10 și 20 cm^3 de soluție de titru cunoscut. La ce concluzie se ajunge?

Se consideră că titrările s-au efectuat cu o biuretă de 25 cm^3 și a cărei porțiune gradată are lungimea de 50 cm, iar precizia cu care se poate face citirea este de 0,025 cm.

R: 0,5%; 0,25%; 0,125%.

5. Cîți centimetri cubi de H_2SO_4 80% (ρ = 1,727 g/cm^3) sînt necesari pentru a prepara 1000 ml soluție 10%(ρ=1,066 g/cm^3).

R: 77,25 ml.

6. Ce cantitate de sodă caustică tehnică care conține 80% NaOH este necesară pentru prepararea a 2 litri de soluție 20% (ρ = 1,221 g/cm^3).

R: 610,5 g.

7. Care este cantitatea de apă în care se dizolvă 50 g de NaCl, pentru a obține o soluție 5%. Cunoscînd densitatea soluției (ρ = 1,150 g/cm^3), să se calculeze volumul soluției obținute.

R: 950 g H_2O; 869 cm^3 soluție.

8. Să se calculeze concentrația procentuală a saramurei în echilibru cu sarea nedizolvată, dacă solubilitatea clorurii de sodiu în apă este de 34,0 g în 100 g, la 25^{0}C.

R: 26,47%.

9. Să se calculeze titrul și factorul de normalitate a unei soluții 0,2 N de $KMnO_4$, folosită în următoarele reacții:

a) redox - mediu puternic acid R: a) $6,32.10^{-3}$ g/ml

b) redox - mediu slab acid b) $10,5358.10^{-3}$ g/ml

c) redox - mediu slab alcalin c) $31,6076.10^{-3}$ g/ml.

10. Să se calculeze titrul și factorul de normalitate a soluției de Na_2CO_3 anhidru care conține 5,6 g substanță la 2 litri de soluție. Se consideră că soluția de Na_2CO_3 este titrată cu HCl în prezență de metiloranj.

R: $2,8.10^{-3}$ g; $f_{0,1\,N} = 0,5$.

11. Se amestecă două soluții de 20% și 80% de H_2SO_4. Să se calculeze:

a) cantitățile de soluții inițiale exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 kg soluție 50%;

b) cantitățile de soluții inițiale exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 litri soluție 50% cu $\rho = 1,400$ g/cm^3;

c) molaritatea și normalitatea soluției finale.

R: a) 50 kg soluție 20%; 50 kg soluție 80%;

b) 70 kg soluție 20%; 70 kg soluție 80%;

c) 7,143 M; 14,286 N.

12. Soluțiile de H_3PO_4 indicate mai jos, se aduc într-un flacon cotat de 2 l, după care amestecul rezultat se diluează cu apă la marcă.

- 0,5 l soluție 10% H_3PO_4 ($\rho = 1,0532$ g/cm^3);
- 0,25 l soluție 20% H_3PO_4 ($\rho = 1,1134$ g/cm^3);
- 0,75 l soluție 50% H_3PO_4 ($\rho = 1,3350$ g/cm^3).

Să se calculeze:

a) concentrația procentuală a soluției finale;

b) molaritatea și normalitatea soluției finale($\rho = 1,2110$ g/cm^3) în condițiile în care soluția este neutralizată pînă la

fosfat secundar;

c) titrul soluției rezultat prin diluarea soluției inițiale în modul următor: soluția inițială a fost diluată cu apă pînă la 2 l, din această soluție s-au luat 50 ml și s-au diluat la un flacon de 500 ml;

d) cantitățile de soluție (X, Y, Z) exprimate în unități de greutate, necesare pentru a obține 100 kg soluție de concentrație 30%, considerînd soluțiile inițiale cu concentrațiile respective;

e) cantitatea de apă ce trebuie eliminată prin evaporare din soluția de 30% pentru a obține în final o soluție de 50%.

R: a) 33,70%; b) 4,165 M; 8,33 N; c) $3,06 \cdot 10^{-2}$ g/cm^3; d) se obține un sistem compatibil nedeterminat care admite o infinitate de perechi de valori distincte. Pentru $50 \geq X \geq 0$, $66,66 \geq Y \geq 0$ și $49,99 \geq Z \geq 33,34$ se obține pentru Y și Z, respectiv X și Z, și X și Y o infinitate de perechi de valori distincte; e) 40 kg H_2O.

13. O soluție 0,05 N de CH_3COOH a fost preparată prin amestecarea a două soluții de acid acetic cu concentrații diferite. Pentru titrarea a 25 cm^3 din prima soluție s-au consumat 10 cm^3 soluție 0,1 N de NaOH, iar pentru titrarea a 25 cm^3 din a doua soluție s-au consumat 20 cm^3 soluție 0,1 N de NaOH. Ce volum din prima soluție trebuie să se adauge la 500 cm^3 din cea de a doua soluție pentru a obține soluția de acid acetic cu normalitatea dorită.

R: 1500 cm^3.

14. Cîte grame de acid oxalic ($H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$) trebuie să se cîntărească pentru a prepara 500 cm^3 soluție, astfel ca 25 cm^3 din această soluție să consume la titrare în prezență de fenolftaleină cel puțin 20,0 cm^3 și cel mult 30,0 cm^3 soluție 0,1 N

de NaOH.

R: 2,52 g; 3,78 g $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$.

15. Cîte grame de sodă caustică tehnică, cu un conținut aproximativ de 85% NaOH, trebuie să se cîntărească, dacă proba se dizolvă într-un balon cotat de 250 cm^3, iar titrarea se efectuează cu probe de 25 cm^3, cu o soluție de H_2SO_4 cu $f_{0,05}$=0,9550, astfel ca conținutul unei biurete de 50 cm^3 să ajungă pentru titrarea a două probe consecutive.

R: cel mult 0,406 g.

16. Care este volumul flaconului cotat în care trebuie să se dilueze 10 g de perhidrol, cu un conținut de aproximativ 30% H_2O_2, pentru ca 25 cm^3 din această soluție, după tratare cu H_2SO_4 și KI să consume 15 cm^3 de $Na_2S_2O_3$ pentru titrarea iodului pus în libertate. La stabilirea titrului soluției de tiosulfat s-au consumat 24,40 cm^3 pentru 0,6580 g $K_2Cr_2O_7$.

R: 500 cm^3.

17. O probă de element pur (M) cîntărind 0,1358 g este dizolvată într-un acid, cînd elementul trece la forma M^{2+}, care este titrat la MO_3^- cu 40,00 ml soluție 0,2000 N de agent oxidant. Să se calculeze greutatea atomică a elementului M.

R: 50,92.

18. O probă de vanadiu metalic pur, care cîntărește 0,1612 g, este dizolvată într-un acid cînd trece direct într-o stare oxidată intermediară. Soluția de vanadiu necesită 42,20 ml de soluție 0,1500 N de agent oxidant pentru titrarea vanadiului de la starea oxidată intermediară la VO_3^-. Care este starea de oxidare a vanadiului înainte de titrare?

R: VO^+.

19. Exact un gram de amestec, conținînd numai Na_2CO_3 și $NaHCO_3$ este dizolvată în apă, dînd o soluție de pH = 10,00. Să

se calculeze procentul de Na_2CO_3 din amestec.

R: 41,30%.

20. Să se calculeze raportul molar dintre KH_2PO_4 și K_2HPO_4 în soluția tampon de pH dat.

a) 6,50 R: a) 5,2/1,0.

b) 7,2

c) 7,81.

21. Să se calculeze pH-ul unei soluții care conține ca indicator albastru de bromtimol (pK_{ind} = 7,0) cînd următoarele procente de indicator sînt în forma alcalină: 1,25; 60; 90; și 99.

R: 5,0; 6,5; 7,2; 8,0; 9,0.

22. Pentru titrările indicate mai jos, să se calculeze pH--ul pentru următoarele procente de cantitate echivalentă de titrant adăugat; 0, 10, 50, 90, 99, 100, 101, 110. Să se construiască curba de titrare în coordonatele pH - % de soluție adăugată și să se stabilească dacă, sau nu, titrarea este posibilă, în cazul cînd titrarea este posibilă care este cel mai potrivit indicator.

De asemenea se va calcula pentru fiecare din punctele specificate capacitatea de tamponare.

sol. ce trebuie titrată	sol. cu care se titrează
a) 50,0 ml 0,0100 N HCl	0,0100 N NaOH
b) 50,0 ml 0,0100 N HCl	0,00100 N NaOH
c) 40,0 ml 0,0500 N NaOH	0,0500 N H_2SO_4
d) 100,0 ml 0,0100 N NaOH	0,100 N HCl
e) 50,0 ml 0,200 N CH_3COOH	0,200 N NaOH
f) 50,0 ml 0,0200 N CH_3COOH	0,0200 N NaOH
g) 200,0 ml 0,0250 N NH_4OH (NH_3)	0,250 N HCl
h) 50,0 ml 0,500 N NH_2OH	0,500 N HCl

i)	100 ml 0,100 N HBO_2	0,200 N NaOH
j)	40,0 ml 0,100 N KCN	0,100 N HCl
k)	40,0 ml 0,0200 N $C_6H_5NH_3Cl$	0,0200 N NaOH
l)	50,0 ml 0,200 N $NaBO_2$	0,400 N HCl

R: a) $pH_{0\%}$ = 2; $pH_{10\%}$ = 2,09; $pH_{50\%}$ = 2,48; $pH_{90\%}$ = 3,28; $pH_{99\%}$ = 4,30; $pH_{100\%}$ = 7; $pH_{101\%}$ = 9,70; $pH_{110\%}$ = 10,68; metiloranj, fenolftaleină, albastru de bromtimol etc.; ΔpH=5,40; e = $\pm$ 1%.

23. Să se calculeze pH-ul la punctul de echivalență și procentul de acid inițial rămas neneutralizat, dacă 50% din roșu de clorfenol ca indicator este transformat, considerînd că soluțiile indicate mai jos sînt titrate cu o soluție 0,200 N de NaOH.

a) 40,0 ml 0,250 N CH_3COOH;

b) 100,0 ml 0,0800 N CH_3COOH;

c) 50,0 ml 0,0800 N HCOOH;

d) 40,0 ml 0,150 N hidrefloric acid;

e) 80,0 ml 0,0400 N acid benzoic;

R: a) pH = 8,9 2; 5,263%.

b) pH = 8,346; 5,263%.

c) pH = 7,372; 0,595%.

24. Soluțiile date mai jos sînt titrate cu NaOH sau cu HCl, după cum este cazul. Să se calculeze pH-ul la următoarele puncte: 1) inițial, 2) la jumătatea primei trepte, 3) la primul punct de echivalență, 4) la jumătatea celei de-a doua trepte, 5) la cel de al doilea punct de echivalență. Alegeți cel mai potrivit indicator pentru fiecare punct de echivalență. In ce condiții este posibilă titrarea ambelor puncte de echivalență.

a) 0,300 M acid oxalic

b) 0,200 M acid tartric

c) 0,0600 M acid sulfuros

d) 0,333 M acid ftalic

e) 0,0500 M acid hidrosulfuric (H_2S)

f) 1,50 M acid fosforic (calculați de asemenea pH-ul la jumătate, și la cel de al treilea punct de echivalență)

g) 0,210 M Na_2CO_3

h) 0,180 M Na_2S

i) 0,240 M Na_2SO_3

j) 1,00 M Na_3PO_4 (calculați de asemeni pH-ul la jumătate și cel de al treilea punct de echivalență).

R: a) $pH_{0\%}$ = 0,888; $pH_{50\%}$ = 1,28; $pH_{100\%}$ = 2,77; $pH_{150\%}$ = = 4,284; $pH_{200\%}$ = 8,73; $\frac{K_1}{K_2} < 10^4$.

Se va titra pînă la $Na_2C_2O_4$ în prezență de fenolftaleină.

25. Să se calculeze procentul de substanță cerut de datele de titrare date mai jos. Se consideră neutralizare completă

Substanța cerută %	Proba (g)	Soluția necesară pentru titrare
1	2	3
a) C_6H_5COOH	0,6140	40,04 ml 0,1224 N NaOH
b) CH_3COOH	5,030	46,58 ml 0,9220 N NaOH
c) $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$	0,8234	39,90 ml 0,1006 N H_2SO_4
d) Na_2CO_3	0,3802	42,36 ml 0,1104 N HCl
e) BaO	0,6000	47,75 ml 0,1226 N HCl
f) $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$	0,7575	44,42 ml 0,1115 N NaOH

R: a) 97,36 g; b) 51,228 g CH_3COOH.

26. O probă de lapte complet uscată, cîntărind exact 1 g este analizată prin metoda Kjeldahl. Amoniacul obținut prin distilare este prins în 50,00 ml soluție 0,1220 N de HCl. Excesul de acid necesită pentru titrare 20,70 ml de soluție 0,1450 N de NaOH.

Factorul de convertire a proteinelor în azot este 6,38.

Să se calculeze procentul de proteine din probă.

R: 27,676%.

27. Să se calculeze procentul de sulf dintr-un oțel, cunoscînd următoarele date: SO_3 format prin oxidarea unei probe de oțel care cîntărește 2,500 g este absorbit în 50,00 ml soluție 0,0300 N de NaOH. Excesul de soluție alcalină necesită 37,70 ml soluție 0,02500 N de acid pentru neutralizare.

R: 0,357% sulf.

28. Acidul sulfuric fumans (oleum) se obține prin absorbția lui SO_3, într-o soluție de H_2SO_4 (100%), dacă se adaugă apă, SO_3 liber reacționează cu formare de H_2SO_4. La titrare cu o soluție alcalină, acidul sulfuric fumans reacționează ca și cum acidul sulfuric este în concentrație mai mare decît 100% sau ca un amestec de 2 acizi diprotici puri. O probă de 0,500 g de acid sulfuric fumans necesită pentru titrare 26,75 ml de soluție 0,400 N de NaOH.

a) Să se calculeze procentele de SO_3 și H_2SO_4 din probă;

b) Să se calculeze aciditatea în termeni de procente de H_2SO_4.

R: a) 78,4% H_2SO_4; 21,6% SO_3

b) 104,86% H_2SO_4.

29. O probă de 0,500 g care conține numai $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ și

C_6H_5COOH necesită pentru completa lor neutralizare 42,12 ml de soluție alcalină 0,1200 N.

Să se calculeze procentele de fiecare acid prezent în probă.

R: 75% $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$; 25% C_6H_5COOH.

30. In fiecare titrare indicată mai jos, proba inițială poate conține H_3PO_4, NaH_2PO_4, sau un amestec compatibil cu aceste substanțe. Proba inițială este mai întîi titrată cu o soluție 0,800 N de NaOH în prezență de timolftaleină, iar soluția rezultată este retitrată apoi cu o soluție 0,400 N de HCl în prezență de verde de bromcrezol ca indicator.

Să se calculeze cantitatea în grame de fiecare component prezent în proba inițială.

cm^3 de NaOH 0,800 N folosiți	cm^3 de HCl 0,400 N folosiți
a) 15,80	37,50
b) 28,00	40,00
c) 24,50	49,00
d) 23,24	23,24

R: a) 1,568 g NaH_2PO_4; 0,335 g Na_2HPO_4;
b) 0,8232 g H_3PO_4; 1,152 g NaH_2PO_4;
c) 2,352 g NaH_2PO_4;
d) 0,9110 g H_3PO_4.

31. Pentru dozarea durității apei se procedează în modul următor: 100 cm^3 de apă de analizat se titrează în prezența metiloranjului cu 2,5 cm^3 soluție 0,10 N de HCl cu $f_{0,1\ N}=1,0715$ (duritatea temporară). Soluția rezultată se încălzește pentru eliminarea CO_2 și apoi se tratează la cald cu un exces de 25 cm^3 de soluție aproximativ 0,10 N de NaOH + Na_2CO_3 (4 g Na_2CO_3 + 1 g NaOH) pentru precipitarea cantitativă a ionilor de calciu



şi magneziu. După răcire, soluţia este trecută cantitativ într-un flacon cotat de 200 cm^3 şi diluată cu apă pînă la semn. Din soluţia filtrată se ia 50 cm^3 şi se titrează în prezenţă de metiloranj cu 3,4 cm^3 soluţie 0,1 N de HCl cu $f_{0,1\ N}$= 1,0715. Pentru stabilirea titrului soluţiei aproximativ 0,1 N de amestec NaOH + Na_2CO_3 s-au luat pentru analiză 20 cm^3 şi s-au titrat în prezenţă de metiloranj cu 15 cm^3 soluţie de HCl cu $f_{0,1\ N}$ = 1,0725.

Să se calculeze duritatea totală, temporară şi permanentă a apei analizate, exprimată în grade germane.

R: D = 18,0° germane; $D_{temp.}$= 7,5° germane;

$D_{perm.}$ = 10,5° germane.

32. Un amestec de SO_2, SO_3 şi inerte, rezultat la obţinerea H_2SO_4 prin metoda de contact, este absorbit într-un volum de 50 cm^3 soluţie 0,50 N de NaOH. Excesul de NaOH este retitrat în prezenţă de fenolftaleină cu 37,6 cm^3 soluţie de HCl cu $f_{0,5\ N}$ = 1,120. Cantitatea de gaz analizată, determinată prin cîntărire înainte şi după absorbţia oxizilor este de 0,200 g. O altă probă de amestec gazos care cîntăreşte tot 0,200 g este absorbită într-un volum de apă şi necesită la titrare în prezenţă de verde de bromcrezol 7,60 cm^3de soluţie 0,50 N de NaOH.

Să se calculeze procentele de SO_2 şi SO_3 din amestecul gazos, cît şi gradul de conversie.

R: 91,728% H_2SO_4; 74,88% SO_3; 8,20% H_2SO_3; 6,40% SO_2; 92,00%.

33. Un îngrăşămînt mixt care conţine NH_4NO_3 şi KNO_3 a fost analizat în vederea stabilirii compoziţiei procentuale în elementele active şi a azotului total. Amestecul a fost analizat astfel: o probă de 8,2560 g s-a tratat cu o soluţie concentrată de NaOH, iar amoniacul rezultat din reacţie a fost disti-

lat şi absorbit în 50 cm^3 soluţie de H_2SO_4 cu T = 0,070984 g/cm^3. Excesul de acid s-a retitrat cu 25,29 cm^3 soluţie de NaOH din care 1 cm^3 este echivalent cu 0,85 cm^3 de soluţie de H_2SO_4. O altă probă de 4,9304 g a fost analizată pentru determinarea azotului total, în care scop, proba a fost tratată cu un reducător (Al, Cu şi Zn) în mediu puternic alcalin. Amoniacul format din NH_4NO_3 şi cel format prin reducerea NO_3^-, a fost distilat şi prins în 50,00 cm^3 de soluţie de H_2SO_4 cu T = = 0,098500 g/cm^3. Excesul de acid s-a retitrat cu 25,63 cm^3 soluţie de NaOH cu $f_{1,0\ N}$ = 1,110. Să se calculeze:

a) conţinutul total de azot din proba iniţială exprimat în procente şi g/kg îngrăşămînt;

b) compoziţia procentuală a elementelor active din îngrăşămînt: % NH_3; % NO_3 şi % K_2O.

R: a) 24,73% N_2; 247,30 g/kg; b) 8,50% NH_3; 78,48% NO_3; 59,62% K_2O.

34. Să se calculeze eroarea de titrare (indicator) ca semn şi mărime în titrarea Fe^{2+} cu Ce^{4+} (soluţie sulfat), presupunînd că schimbarea culorii se produce cînd 50% din indicator este în forma oxidantă, indicatorul folosit este (a) 2,2 - bipiridină; b) acidul difenilamin sulfonic.

R: a) 6,50%; b) 0,04165%.

35. O probă de minereu de fier care cîntăreşte 0,7500 g este dizolvată, redusă şi titrată cu 35,70 ml de soluţie de $KMnO_4$. Pentru titrarea soluţiei de $KMnO_4$, 47,84 ml sînt folosiţi la titrarea a 1,500 g sare Mohr care conţine 14,25% fier. Să se calculeze procentul de Fe_2O_3 din minereul de fier.

R: 30,39% Fe_2O_3.

36. O probă de 0,2500 g care conţine FeS_2, este prăjită la Fe_2O_3 şi SO_2.

a) SO_2 rezultat este adsorbit în 50,00 ml de soluție 0,1100 N $KMnO_4$ (în exces), 0,1675 g de Na_2CO_3 pur este adăugat și titrarea se consideră terminată prin folosirea a 22,50 ml de soluție de $KMnO_4$ de aceeași concentrație.

Să se calculeze procentul de FeS_2.

b) Dacă rezidiul de Fe_2O_3 din probă este determinat prin metoda Zimmermann-Reinhardt, se cere să se calculeze volumul de soluție 0,1100 N de $KMnO_4$ care este necesar pentru titrare.

R: a) 65,68% FeS_2; b) 12,44 ml.

37. O probă de 1,2000 g care conține PbO, PbO_2 și inerte este tratată cu 30,00 ml soluție 0,2500 M de acid oxalic (în exces), care reduce PbO_2 la Pb^{2+} și PbO la Pb^{2+}. Soluția rezultată este neutralizată cu NH_3, care cauzează precipitarea plumbului sub formă de PbC_2O_4. Precipitatul este filtrat, iar soluția rezultată este acidulată și titrată cu 20,00 ml soluție 0,0400 M de $KMnO_4$, în vederea titrării excesului de oxalat.

Precipitatul este dizolvat în acid, iar soluția rezultată necesită pentru titrare 40,00 ml de soluție de $KMnO_4$ de aceeași concentrație.

Să se calculeze procentele de PbO și PbO_2 din proba inițială.

R: 46,42% PbO; 29,73% PbO_2.

38. Să se calculeze normalitatea soluției de iod din următoarele date, rezultate la titrare.

a) 500,0 ml soluție ce conține 7,330 de I_2;

b) 36,90 ml soluție de iod necesită la titrare 0,2722 g As_2O_3;

c) 44,50 ml soluție de iod necesită la titrare 0,8500 g $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$;

d) 1 litru soluție ce conține 14,200 g de I_2;

e) 38,75 ml de soluție de iod necesită la titrare 43,00 ml de soluție de tiosulfat; 1,000 ml de soluție de tiosulfat este echivalent cu 5,350 mg KIO_3.

R: a) 0,11552 N; b) 0,14814 N.

39. 25,00 ml de eter cu greutatea specifică 0,708 g/cm^3 care conține și apă sînt analizați în vederea dozării conținutului de apă; 36,60 ml de reactiv Karl Fischer este folosit pentru titrare. Intr-o titrare paralelă, 25,50 ml de reactiv sînt necesari pentru titrarea a 10,00 ml de soluție etalon (apă-etanol) care conține 15,00 g apă/l . Să se calculeze procentul de apă din soluția de eter.

R: 1,217% H_2O.

40. O probă de 0,4000 g care conține As_2O_3, As_2O_5 și inerte, este dizolvată în NaOH, obținîndu-se arsenitul de sodiu și arseniatul de sodiu. Soluția, tamponată cu bicarbonat, este titrată cu 32,04 ml de soluție de iod 0,1010 N. Soluția rezultată se acidulează puternic și se adaugă un exces de KI, iodul pus în libertate este titrat cu 38,93 ml de soluție 0,1000 N de tiosulfat. Să se calculeze procentele de As_2O_3, As_2O_5, și As din probă.

R: 39,80% As_2O_3; 9,44% As_2O_5.

41. O probă de minereu de 0,5500 g, care conține $BaCO_3$, este dizolvată într-un acid; soluția este neutralizată și bariul este precipitat cu K_2CrO_4 la $BaCrO_4$. Precipitatul este filtrat, spălat și apoi dizolvat în HCl. Bicromatul format în soluție este tratat cu un exces de KI, iar iodul pus în libertate este titrat cu 36,48 ml de soluție 0,1200 N de tiosulfat. Să se calculeze procentul de BaO din minereu.

R: 61,02% BaO.

42. O probă de compus organic pur ce conţine oxigen şi cîntăreşte 0,2000 g, este descompusă în atmosferă de gaz inert şi CO format este trecut direct pe I_2O_5; iodul format este îndepărtat din reacţie prin antrenare, şi absorbit în 50,00 ml de soluţie 0,1000 N de tiosulfat. Excesul de tiosulfat este titrat cu 30,30 ml de soluţie 0,08000 N de iod. Să se calculeze procentul de oxigen din compusul organic.

R: 51,52% oxigen.

43. O probă de acid sulfamic impur (NH_2SO_3H) de 0,4000 g, este dizolvată şi tratată cu un exces de KIO_3 şi KI. Iodul format în reacţie este titrat cu 44,75 ml de soluţie 0,09000 N de tiosulfat.

Să se calculeze procentul de puritate al acidului sulfamic.

R: 16,18% NH_2SO_3H.

44. O probă de carbonat de magneziu de 0,300 g, este dizolvată într-un acid. După ajustarea pH-ului la 11,00, se adaugă 50,00 ml de o-oxichinoleină pentru precipitarea magneziului ca $Mg(C_9H_6ON)_2$. Precipitatul este filtrat şi spălat, apoi este dizolvat în acid şi oxichinoleină eliberată este titrată 34,50 ml de soluţie de $KBrO_3$, care conţine 5,000 g de $KBrO_3$ (şi exces de KBr) la litru. Titrarea a 50,00 ml de soluţie de o-oxichinoleină necesită 45,50 ml de soluţie de bromat de aceeaşi concentraţie.

Soluţia rezultată la filtrare este titrată cu 44,05 ml de soluţie de bromat obţinută prin diluarea a 50,00 ml de soluţie iniţială la 200,0 ml. Să se calculeze procentul de MgO din probă (a) şi excesul de o-oxichinoleină care se găseşte în soluţia rezultată la filtrarea precipitatului (b).

R: a) 5,20% MgO; b) $3,625 \cdot 10^{-3}$ g C_9H_7ON.

45. Calculați domeniul de pH care va permite separarea cantitativă a Fe^{3+} de Fe^{2+} prin precipitarea lor sub formă de hidroxizi într-o soluție în care fiecare ion este 0,010 M.

R: $2,55 < pH < 3,88$ pp $Fe(OH)_3$;
$7,57 < pH < 9,57$ pp $Fe(OH)_2$.

46. Se dă o soluție ce conține Pb^{2+} și Ba^{2+} în concentrații molare egale. Să se facă calculele și să se arate dacă este posibil sau nu, separarea acestor ioni unul de celălalt prin precipitare fracționată ca:

a) carbonați
b) sulfați
c) oxalați
d) floruri
e) cromați

R: a) pp $PbCO_3$ pînă cînd $\frac{[Pb]}{[Ba]} \leq 2 \cdot 10^{-5}$, după care începe pp $BaCO_3$($\frac{[Pb]}{[Ba]} \geq 2 \cdot 10^{-5}$);

b) pp $BaSO_4$ pînă cînd $\frac{[Ba]}{[Pb]} \leq 6,25 \cdot 10^{-3}$, după care pp $PbSO_4$ $\frac{[Ba]}{[Pb]} \geq 6,25 \cdot 10^{-3}$).

47. Cîți moli de agent de complexare ($Na_2S_2O_3$, KCN, NH_3, etc.) trebuie să fie adăugați la un litru de soluție, în scopul dizolvării substanțelor indicate mai jos? (Notă: Calculul trebuie să fie făcut ținînd cont de cantitatea de ligant necesară pentru reacție).

a) $Na_2S_2O_3$, să dizolve 0,020 moli de AgI.
b) KCN, să dizolve 0,010 moli de Cu_2S.
c) NH_3, să dizolve 0,010 moli de $Zn(OH)_2$.
d) NH_3, să dizolve 0,010 moli de AgCl.
e) KCN, să dizolve 0,030 moli de AgI.

f) KCN, să dizolve 0,0010 moli de Ag_2S.

g) NH_3, să dizolve 0,020 moli de $Cu(OH)_2$.

h) NaOH, să dizolve 0,020 moli de $Zn(OH)_2$.

i) NaF, să dizolve 0,0030 moli de $Al(OH)_3$.

j) NaOH, să dizolve 0,030 moli de $Al(OH)_3$.

k) Na_2S, să dizolve 0,010 moli de HgS (pentru formarea de HgS_2^{2-} din ioni lui, $K_{formare} = 5,0 \times 10^{54}$).

l) Na_4Y (EDTA), să dizolve 0,050 moli de $BaSO_4$.

R: a) 0,440 moli $Na_2S_2O_3$.

b) 0,060 moli KCN.

48. La un litru de soluţie 0,010 M de cation metalic dat, 0,020 moli de Na_4Y şi 0,0010 moli de NaOH sînt adăugaţi.

Să se arate prin calcul dacă hidroxidul metalic precipită sau nu precipită.

a) Fe^{3+}, b) Fe^{2+}, c) Pb^{2+} d) Cu^{2+}, e) Ni^{2+}.

R: a) $[Na_4Y]_{echil.} = 3,5 \cdot 10^{-2}$ M > $2 \cdot 10^{-2}$M; pp $Fe(OH)_3$;

b) $[Na_4Y]_{echil.} = 1,43 \cdot 10^{-5}$M < $2 \cdot 10^{-2}$M; nu pp $Fe(OH)_2$;

c) $[Na_4Y]_{echil.} = 1,66 \cdot 10^{-9}$M < $2 \cdot 10^{-2}$M; nu pp $Pb(OH)_2$;

d) $[Na_4Y]_{echil.} = 3,10^{-5}$ < $2 \cdot 10^{-2}$M; nu pp $Cu(OH)_2$;

e) nu pp $Ni(OH)_2$.

49. O probă de 0,600 g care conţine numai $BaCl_2$ şi KBr necesită 46,20 ml de soluţie 0,1200 N de $AgNO_3$ pentru precipitarea galogenilor sub formă de AgCl şi AgBr. Să se calculeze procentul de $BaCl_2$ din amestec.

R: 69,60% $BaCl_2$.

50. O probă de 0,3533 g care conţine numai NaCl, NaBr şi

NaI, necesită 45,00 ml de soluție 0,1000 N de $AgNO_3$ pentru precipitarea tuturor halogenilor ca săruri de argint. O altă probă identică de amestec este tratată cu o soluție acidă de bicromat pentru oxidarea bromurii și iodurii la brom și respectiv la iod, care sînt eliminați prin încălzire.

Soluția rămasă, necesită 30,00 ml de aceeași soluție de $AgNO_3$ pentru precipitarea clorului. Să se calculeze procentele de NaCl, NaBr și NaI din probă.

R: a) 49,61% NaCl; b) 29,04% NaBr; c) 21,34% NaI.

51. O soluție în care s-a dizolvat o probă de 0,600 g și care conține cianură, clorură și inerte, necesită pentru titrare pînă la apariția primei tente de tulbureală 27,50 ml de soluție de $AgNO_3$ (metoda Liebig).

Dacă 70,00 ml în plus de soluție de $AgNO_3$ este adăugată, atunci precipitatul de argint format este filtrat, iar soluția rezultată necesită pentru titrare 17,00 ml de soluție 0,1200 N de KCNS (metoda Volhard). Soluția de $AgNO_3$ conține 3,398 g de $AgNO_3$ pur în 250 ml.

Să se calculeze procentele de KCN și KCl din probă.

R: a) 47,76% KCN; b) 16,91% KCl.

52. O probă de 0,7500 g care conține KCN, KCl, KCNS și inerte, este dizolvată în apă și analizată după cum urmează: 20,00 ml de soluție 0,1100 N de $AgNO_3$ sînt necesari pentru titrare pînă la apariția primei tente de tulbureală. Dacă se adaugă 80,00 ml în plus din aceeași soluție de $AgNO_3$, precipită sărurile de argint, care sînt filtrate și spălate. Ionul de argint din soluția rezultată împreună cu apele de spălare necesită pentru titrare (metoda Volhard) 40,00 ml de soluție 0,09000 g de KCNS. Sărurile de argint d... precipitat sînt dizolvate în HNO_3, după care soluția este încălzită, cînd AgCNS

şi AgCN sînt descompuse la Ag^+, (exceptînd AgCl). Clorura de argint este filtrată, iar soluţia rezultată este titrată cu 50,00 ml de soluţie 0,09000 N de KCNS.

Să se calculeze procentele de KCN, KCl şi KCNS din probă.

R: 38,21% KCN; 29,73 KCNS; 28,82% KCl.

53. Să se calculeze ce volum de soluţie 10% de K_2CrO_4 folosit ca indicator, este necesar în cazul titrării Cl^- cu $AgNO_3$, pentru ca Ag_2CrO_4 să precipite la punctul de echivalenţă, considerînd volumul final al titrării egal cu 100 ml.

$P_{AgCl} = 1,7 \cdot 10^{-10}$;

$P_{Ag_2CrO_4} = 1,1 \cdot 10^{-12}$;

$K_2CrO_4 = 194,2$;

R: $\simeq$ 1,25 ml.

54. O soluţie etalon de sare de EDTA, preparată prin dizolvarea a 10,000 g de $Na_2H_2C_{10}H_{12}O_8N_2 \cdot 2H_2O$ pură la 500,0 ml, este folosită în fiecare din următoarele titrări indicate mai jos.

Proba necunoscută este dizolvată în apă sau acid, dacă soluţia se titrează cu EDTA este necesar ca soluţia să fie tamponată la pH = 10, folosind un indicator potrivit.

a) Să se calculeze concentraţia molară a soluţiei de EDTA.

b) O probă de carbonat de calciu impur cîntărind 0,2500 g, necesită la titrare 40,00 ml de soluţie etalon de EDTA. Să se calculeze procentul de $CaCO_3$.

c) O probă de $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ care cîntăreşte 0,4500 g, necesită la titrare 32,40 ml de soluţie EDTA. Să se calculeze pro-

centul de puritate al sării.

d) 100,0 ml apă de canal, tamporantă la pH = 10, necesită la titrare 35,00 ml de soluţie EDTA (preparată prin diluarea soluţiei date în raportul de volum 1:10) pentru titrarea ionilor de Ca şi Mg din apa de canal.

O altă probă de 100,0 ml apă de canal este tratată cu oxalat de amoniu pentru precipitarea calciului ca oxalat. Soluţia rezultată necesită 10,00 ml de soluţie etalon diluată (1:10) de EDTA pentru titrarea ionului de magneziu.

Să se calculeze duritatea totală exprimată în µg Ca/ml, conţinutul de calciu în µg/ml şi conţinutul de magneziu în µg/ml.

R: a) 0,053728 M; b) 85,965% $CaCO_3$; c) 95,32% $MgSO_4 \cdot 2H_2O$; d) 75,22 µg Ca/ml = D_T; 53,73 µg Ca/ml; 13,06 µg Mg/ml.

55. Să se calculeze factorul gravimetric pentru următoarele substanţe indicate mai jos.

Substanţa cerută	Substanţa cîntărită	Substanţa cerută	Substanţa cîntărită
a) MgO	$Mg_2P_2O_7$	e) Fe_2O_3	Fe_3O_4
b) FeS_2	$BaSO_4$	f) KCl	K_2PtCl_6
c) K_2O	$KClO_4$	g) $Fe(CrO_2)_2$	Fe_2O_3
d) P_2O_5	$Mg_2P_2O_7$	h) $Al_2(So_4)_3$	$BaSO_4$

R: a) 0,36223; b) 0,25700.

56. O probă de 0,5250 g care conţine pirită (FeS_2), este oxidată, iar ionul sulfat este precipitat ca $BaSO_4$, cu greutatea 0,4200 g.

a) Să se calculeze procentul de FeS_2 din probă.

b) Ce greutate de Fe_2O_3 poate fi obținută din 1,0000 g probă de pirită.

(Se presupune că un alt compus de fier nu este prezent în probă).

R: a) 20,80% FeS_2; b) 0,138 g Fe_2O_3.

57. O probă de piatră de var cîntărind 0,8000 g, dă la ardere un rezidiu care este format din: Al_2O_3, Fe_2O_3 și TiO_2, a căror greutate este de 0,0780 g. Prin analiză se găsește că rezidiu de oxizi conține 5,00% Ti și că proba inițială conține 2,50% Fe. Să se calculeze procentul de aluminiu din probă.

R: 2,84% Al.

58. Apa formată prin combustia a 0,5450 g de compus organic ce conține C, H și O, este absorbită într-un tub conținînd perclorat de magneziu uscat;greutatea tubului înainte de absorbție este de 21,4335 g;greutatea tubului după absorbție este de 21,6736 g. O probă de 0,2200 g cu același compus a dat 0,5560 g de CO_2.

Să se calculeze formula empirică a compusului organic.

R: $C_7H_6O_2$.

59. O probă de 1,250 g ce conține 75,00% $CaCO_3$, 20,00% $FeCO_3$ și 5,00% SiO_2, este calcinată, cînd $CaCO_3$ se transformă în CaO și $FeCO_3$ se transformă în Fe_2O_3.

Care este greutatea rezidiului calcinat.

R: 0,7601 g.

60. Prin combustia a 0,500 g de compus organic pur, se obține 1,2210 g de CO_2 și 0,3332 g de H_2O .

a) Să se calculeze procentele de C și H_2 din compusul organic.

b) Restul din compus este N_2; să se calculeze formula

empirică a compusului.

c) Dacă greutatea moleculară a compusului este 84,00 g, să se calculeze formula moleculară a compusului organic.

R: a) 66,60% C; 7,40% H_2; 26,00% N_2; b) C_2H_4N; c) $C_4H_8N_2$.

61. Un compus organic care conține C, H, N și O, dă următoarele rezultate după analiză: combustia a 0,200 g de probă dă 0,4290 g CO_2. Combustia a 0,500 g probă dă 0,1830 g H_2O. O probă de 0,400 g dă 40,92 cm^3 N măsurați la 30°C și 750 mm. Oxigenul se calculează prin diferență. Să se stabilească formula empirică a compusului organic.

R: $C_6H_5NO_2$.

62. Un amestec de 0,500 g care conține numai AgCl, AgBr și AgI, este încălzit în atmosferă de brom, după care rezidiul cîntărește 0,4500 g. Aceste rezidiu este încălzit în atmosferă de clor, după care rezidiul cîntărește 0,3557 g.

a) Să se calculeze cantitatea de AgCl, AgBr și AgI din amestecul inițial, exprimată în unitate de greutate.

b) Să se calculeze greutatea de rezidiu ce poate rămîne după reducerea halogenaților de argint la argint metalic.

R: a) 0,250 g AgI; 0,198 g AgBr; 0,052 g AgCl;

b) 0,2684 g Ag.

63. O probă de 0,400 g ce conține un compus organic al bromului pur, este descompus prin transformarea bromului la bromură, produsul obținut este AgBr și cîntărește 0,7440 g.

a) Să se calculeze procentul de Br din compus.

b) Dacă compusul conține 17,99% C și 3,02% H, care este formula empirică a compusului.

R: a) 79,15% Br; b) $C_3H_6Br_2$.

64. O probă de calcar ce cîntărește 2,500 g este descom-

pusă prin încălzire în prezența unui acid, iar rezidiul rezultat ce conține SiO_2 se calcinează. Rezidiul calcinat cîntărește 0,0880 g. Prin tratarea rezidiului calcinat cu un amestec de HF și H_2SO_4 se separă siliciul sub formă de SiF_4 volatilă. Rezidiul rezultat după o nouă calcinare cîntărește 8,00 mg.

a) Să se calculeze procentul necorectat de SiO_2.

b) Să se calculeze procentul corectat de SiO_2.

c) Care este eroarea relativă procentuală cu privire la conținutul de SiO_2, dacă se raportează la cantitatea de SiO_2 necorectată.

R: a) 3,512% SiO_2; b) 3,200% SiO_2; c) 10,00%.

65. La analiza unui minereu, pentru determinarea aluminiului și fierului s-au obținut următoarele rezultate: din 0,2000 g minereu s-au obținut 0,1600 g sumă de Fe_2O_3 + Al_2O_3 , aceeași cantitate de minereu, după reducerea fierului la Fe^{2+} a necesitat la titrare 14,73 ml soluție 0,1020 N de $KMnO_4$.

Să se calculeze conținutul procentual de Fe și Al din minereul analizat.

R: 42,00% Fe; 10,60% Al.

66. Un amestec de 0,7800 g ce conține numai K_2SO_4 și $(NH_4)_2SO_4$ este dizolvat, iar ionul sulfat este precipitat ca $BaSO_4$.

Precipitatul rezultat cîntărește 1,1943 g.

Să se calculeze conținutul procentual de azot din amestecul inițial.

R: 9,366% N_2.

67. 50,00 cm^3 de amestec gazos care conține H_2, CH_4 și N_2, este amestecat cu 50,00 cm^3 de O_2, apoi amestecul este trecut peste o sîrmă de platină încălzită, care se găsește

într-o pipetă de combustie, în scopul arderii H_2 și CH_4. Gazul rezidual, care măsoară 65,00 cm^3 este trecut direct peste o soluție de KOH (cînd se adsoarbe CO_2), după care volumul gazului rezidual măsoară 60,0 cm^3. Toate volumele s-au măsurat la aceeași temperatură și presiune, a camerei. Să se calculeze volumul procentual al fiecărui component din amestecul inițial.

R: 33,32% H_2; 10,00% CH_4; 56,68% N_2.

68. Un amestec de gaze este format din CO_2, O_2 și CO și ocupă un volum total de 75,00 ml. După absorbția componenților amestecului succesiv în hidroxid de potasiu, soluție alcalină de pirogalol și soluție amoniacală de clorură cuproasă, volumul a variat respectiv pînă la 70,00, 63,00 și 60,00 ml. Să se determine conținutul procentual al fiecărui component din amestec.

R: 6,67% CO_2; 9,33% O_2; 4,00% CO.

69. Pentru analiză s-au luat 90,00 cm^3 dintr-un amestec de gaze ce conține CO_2. O_2 , CO, CH_4 , H_2 , și N_2. După absorbția CO_2, O_2 și CO, volumul s-a redus pînă la 82,00 respectiv 76,00 și 64,00 cm^3. Pentru determinarea conținutului de CH_4 și H_2, în pipetă s-au lăsat 18,00 cm^3 amestec și adăugînd 62,00 cm^3 aer (exces), s-a efectuat arderea. După care volumul amestecului de gaze s-a redus cu 9,00 cm^3, iar volumul de CO_2 format a fost de 30 cm^3.

Să se determine conținutul procentual al fiecărui component din amestecul gazos analizat.

R: 7,90% CO_2; 6,70% O_2; 13,30% CO; 16,80% CH_4; 11,10% H_2; 43,30% N_2.

70. Intr-un aparat semiautomat s-au analizat 100 cm^3 dintr-un amestec de gaze format din CO_2, hidrocarburi din seria C_nH_{2n} , O_2 , CO, H_2 , CH_4 și N_2. După absorbția directă a

CO_2, C_nH_{2n}, O_2, și CO, volumul a scăzut pînă la 92,00 respectiv 88,00, 79,00 și 76,00 cm^3. Hidrogenul s-a determinat prin ardere în prezență de oxid de cupru, după care volumul amestecului s-a redus la 58,00 cm^3. Pentru determinarea metanului din acest amestec s-au luat 20,00 cm^3, s-au amestecat cu 80,00 cm^3 aer, care a fost măsurat cu o biuretă specială a aparatului și s-au ars deasupra unei spirale de platină. CO_2 format s-a absorbit în alcalii. Ca urmare, volumul a scăzut cu 15,00 cm^3. Să se determine conținutul procentual al componenților din amestecul inițial.

R: 8,00% CO_2; 4,00% C_nH_{2n}; 9,00%; 3,00% CO; 18,00% H_2; 14,50% CH_4.

71. La arderea în exces de oxigen a 54,00 cm^3 dintr-un amestec de gaze format din CO, CH_4 și N_2, s-a produs o contracție a volumului total de la 61,00 cm^3 și s-au format 44,00 cm^3 CO_2. Să se determine compoziția procentuală a amestecului analizat.

R: 33,40% CO; 48,10% CH_4; 18,50% N_2.

72. Pentru determinarea conținutului de SO_2 din gazul format prin arderea unui minereu ce conține sulf, SO_2 a fost aspirat cu ajutorul unui aspirator, într-un amestec format din 30,00 cm^3 soluție de iod 0,100 N, 2 ml amidon, bicarbonat de sodiu și aproximativ 70,00 cm^3 apă distilată. După 2 minute, s-a produs decolorarea soluției de iod-amidon. Viteza de scurgere a apei din aspirator a fost de 0,100 litri pe minut.

Să se determine conținutul de SO_2 în procente de volum din gazul analizat.

R: 14,40% SO_2.

73. Gazele rezultate din procesul de absorbție și care

mai conțin clor, au fost trecute timp de 27 de minute printr-un amestec, format dintr-o soluție de iodură de potasiu, 10 ml soluție de anhidridă arsenioasă 0,1 N, 2 ml amidon și bicarbonat de sodiu. Viteza de aspirație a gazului, măsurată cu un reometru a fost egală cu 0,500 litri pe minut. Cînd din aspiratorul în care s-a cules gazul evacuat s-au scurs 13,489 litri apă, soluția de absorbție s-a înălbăstrit. Să se determine conținutul procentual volumetric al clorului din gazul analizat.

R: 0,082% Cl_2.

BIBLIOGRAFIE GENERALA

1. Armeanu N.V., Bucurenciu E., şi Vlănţoiu Gh. - Chimie analitică (vol.I şi II), E.D.P. Bucureşti, 1962.

2. Albert F., Bărbulescu N., Hölszky C., Greff C. - Analiză chimică organică, ed.2-a, Ed.tehnică, Bucureşti, 1970.

3. Albert F., Ianu A., Mărculeţiu V., - Tabele chimice în practica analitică, Ed.tehnică, Bucureşti, 1965.

4. Alexeevski E. V., Golţ R.K., Musakin A.P. - "Analiza cantitativă" (traducere din limba rusă), Ed. tehnică, Bucureşti, 1955.

5. Ayres G.H., - Quantitative Chemical Analysis, s.ed., A. Harper International Ed.London, 1969.

6. Babko A.K., Piatniţki I.V., Kalicestvenîi analis. Isd. "Vîsşaia şcola" Moskva, 1968.

7. Blajenova A.N., Ilinskaia A.A. - Rapaport F.M. - "Analiza gazelor în industria chimică" (traducere din limba rusă) Ed.tehnică, Bucureşti 1957.

8. Charlot Gaston - "Les methodes de la Chimie analytique, Analyse quantitative minérale", Masson et C[ie], Editeurs, 1966.

9. Dimov A.M. - Analiza tehnică a minereurilor şi metalelor (traducere din limba rusă), Ed.tehnică,Bucureşti, 1955.

10. Dima M., Metode şi norme de analize în Industria Chimică, vol.I, II, ed.3-a, Iaşi, 1957.

11. Golgoţiu T., Bordea A., Luca A., Angelescu M., Bucur A., Silvian E., Maga C., - "Referate pentru lucrările de Chimie analitică cantitativă", Institutul Politehnic Iaşi, 1953.

12. Kolthoff I.M. and Elving Philip J. - "Tretise on analitical chemistry" Interscience Publishers, New-York, London, 1960-1967.

13. Kreşcov A.P. - Bazele chimiei analitice, vol.2, Ed.Lumina, Chişinău, 1971 (traducere din limba rusă).

14. Laitinen Herbert A. - "Chemical Analysis", Mc. Graw-Hill Book Company, INC, New-York, Toronto, London, 1960.

15. Mitrănescu Maria - "Curs de chimie analitică cantitativă" partea II-a (Analiza gravimetrică, analiza aliajelor şi minereurilor), Institutul Politehnic Timişoara, 1955.

16. "Metode moderne de analiză", C.D.I.P. Ch., Colectivul cursurilor de perfecţionare a cadrelor cu pregătire superioară, vol. I-IV, 1964.

17. Pribil R. - Complexonii în chimia analitică (traducere din limba cehă), Ed.tehnică, Bucureşti,1961.

18. Popper E., Roman L., Crăciuneanu R. - Chimie analitică cantitativă, E.D.P.,Bucureşti, 1965.

19. Popa Gr., Moldoveanu Ş. - Analiza chimică cantitativă cu reactivi organici, Ed.tehnică, Bucureşti 1969.

20. Teodorescu Gr.M. - "Manual de chimie analitică cantitativă" Bucureşti, 1957.

21. Teodorescu N.N. - Lucrări practice de analiză cantitativă (gravimetria şi volumetria), Bucureşti,1968.